

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Emile SAMAHA

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIERE THESE

**Contribution à l'étude du mécanisme de décomposition
du protoxyde d'azote en présence de l'oxyde de nickel pur
et contenant des ions mono ou trivalents.**

**Recherche de relations entre l'activité catalytique
et la structure électronique.**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Février 1963 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE *Président*

C. EYRAUD *Examineurs*
S. J. TEICHNER

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Emile SAMAHA

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIERE THESE

**Contribution à l'étude du mécanisme de décomposition
du protoxyde d'azote en présence de l'oxyde de nickel pur
et contenant des ions mono ou trivalents.**

**Recherche de relations entre l'activité catalytique
et la structure électronique.**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Février 1963 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

S. J. TEICHNER

} *Examineurs*

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEUR

N...

PROFESSEURS

MM.			
LONGCHAMBON	Minéralogie	CUEILLERON	Chimie
DEJARDIN	Physique générale	BRACONNIER	Calcul différentiel et intég.
COURTY	Chimie-Physique	EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
PRETTRE	Chimie industrielle	SARAZIN	Physique nucléaire
KUHNER	Botanique	PERES	Physiologie
MALECOT	Mécan. ration. et appliquée	MESNARD	Electronique
PARIS	Chimie minérale	GRANDMON-	
AUMERAS	Chimie	TAGNE	Physique
COLONGE	Chimie organique	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
FLANDRIN	Géologie appliquée	BOUTILLIER	Minéralogie
JANIN	Physique expérimentale	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
BERNARD	Physique industrielle	DREUX	Chimie organique
DUFAY Jean	Astronomie	TEICHNER	Chimie industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale	PAVANS	
GAUTHIER Henri	Géologie générale	de CECCATTY	Zoologie
VIRET	Géologie générale	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
WAUTIER	Zoologie	MERLIN	Chimie analytique
CHOPIN	Chimie biologique	FRAISSE	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.			
GAUME	Physique	DAVID Louis	Géologie générale
PHILBERT	Physique nucléaire	GAUTHIER Jean	Chimie
COHEN-ADAD	Chimie	LEGAY	Zoologie expér. S.P.C.N.
DEPRAZ	Physique nucléaire	UZAN	Physique S.P.C.N.
FERON	Mathématiques	CHENEVOY	Géologie appliquée
LAFORGUE	Physique		

MAITRES DE CONFERENCES

Mlle MAITROT	Physique	LEFEBVRE	Mathématiques
MM.		D'INCAN	Physique
CHANEL	Psychophysiologie	PERNET	Mathématiques
ASCH	Physique	Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
GINET	Zoologie	BERGEON	Physique C.S.U.
MAURY	Mathématiques	MATHIEU	Mécanique des Fluides
MICHEL	Minéralogie	LUBET	Physiologie
Mme ERICSON	Physique générale	DUCET	Biologie végétale
GEVIN	Géologie générale	ERBEIA	Physique
PONASSE	Mathématiques	DESCOTES	Chimie organique
MARTEL	Mécanique	PICARD	Mathématiques
CHERY	Physique	LEMOIGNE	Botanique

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. BURNET

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. PRETTRE

*Correspondant de l'Académie des Sciences
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse*

en témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MONSIEUR S. J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

en témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

en témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance

A MA SŒUR

A MES FRÈRES

A TOUS LES MIENS

en témoignage de ma bien vive affection.

A MES AMIS

en témoignage de ma sympathie.

« *Felix qui potuit rerum cognoscere causas* »...

VIRGILE

Avant-propos

Le présent travail a été effectué de 1959 à 1963, d'abord au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, puis à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous prions Monsieur le Professeur M. PRETTE d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

Nous sommes très heureux d'exprimer notre très vive et très sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur S. J. TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches et nous a fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances en critiquant et en discutant nos résultats et nos interprétations.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur le Professeur C. EYRAUD pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à son Directeur Monsieur P. JACQUINOT.

Nous tenons à remercier Monsieur B. IMELIK, Maître de Recherches au C.N.R.S. d'avoir bien voulu nous parrainer auprès du C.N.R.S. et pour l'attention bienveillante qu'il a prêtée à notre travail.

Nous remercions également Monsieur Y. TRAMBOUZE, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour sa constante sollicitude.

Nous ne saurions oublier notre camarade P. Rué dont le concours nous a été précieux dans l'étude expérimentale de la chimisorption et de la conductivité.

Nous sommes très heureux d'exprimer tout ce que nous devons à la Culture Française. Elle est le lien solide d'une amitié séculaire entre la France et notre pays le Liban, et pour nous un bien précieux et une source de joies. Que tous nos Professeurs de Lyon et de Beyrouth trouvent ici le témoignage de notre profonde reconnaissance.

Il nous est agréable de souligner le climat d'amicale sympathie créé par nos camarades de laboratoire et l'accueil très aimable que nous avons reçu auprès d'un grand nombre de Français. Ils ont fait en sorte que la France a été pour nous, non pas l'étranger, mais un pays d'adoption. A tous, nous adressons nos vifs remerciements.

Table des matières

INTRODUCTION	13
--------------------	----

CHAPITRE I

MECANISMES DE LA REACTION DE DECOMPOSITION DE N_2O EN PRESENCE DE L'OXYDE DE NICKEL	15
--	----

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	21
A - APPAREILLAGE	21
B - MATIÈRES PREMIÈRES	24
C - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	25

CHAPITRE III

REACTION EN PRESENCE DE L'OXYDE DE NICKEL PUR	29
A - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	29
B - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	30
1 - Réaction en présence du catalyseur fraîchement pré- paré	30
2 - Réaction en présence du catalyseur régénéré	38
3 - Etude de la chimisorption de l'oxygène	40
4 - Etude de la conductivité électrique	43
C - DISCUSSIONS DES RÉSULTATS	45
1 - Mécanisme réactionnel	45
2 - Energie d'activation	48

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DU CATALYSEUR	51
A - TRAITEMENT PAR L'OXYGÈNE, DU CATALYSEUR FRAICHEMENT PRÉPARÉ	51
1 - Traitement pendant un temps court	51
2 - Traitement prolongé	53
3 - Etude de la conductivité électrique	56
4 - Mécanisme de la réaction sur une surface recouverte d'oxygène	59

B - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PRÉPARATION DU CATALYSEUR	60
1 - Réaction en présence de catalyseurs fraîchement préparés	61
2 - Réaction en présence de catalyseurs régénérés	62
3 - Conclusions	56

CHAPITRE V

REACTION EN PRESENCE D'OXYDE DE NICKEL CONTENANT DES IONS MONO OU TRIVALENTS 67

A - RELATION ENTRE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE ET LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES OXYDES SEMI-CONDUCTEURS	67
B - ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES OXYDES DE NICKEL CONTENANT DES IONS MONO OU TRIVALENTS	70
1 - Structure électronique des oxydes « dopés »	70
2 - Etude de la conductivité électrique	74
3 - Etude de la chimisorption d'oxygène	77
C - CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE N_2O EN PRÉSENCE DES OXYDES « DOPÉS »	77
I - <i>Résultats expérimentaux</i>	77
1 - $NiO + 0,1 \% Li_2O$	77
2 - $NiO + 1 \% Li_2O$	80
3 - $NiO + 5 \% Ga_2O_3$	83
II - <i>Discussion des résultats</i>	86
1 - Hétérogénéité superficielle des catalyseurs — Effet de compensation	86
2 - Activité catalytique	89
3 - Mécanisme réactionnel	91
4 - Relation entre l'activité catalytique et la structure électronique	92
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	97
BIBLIOGRAPHIE	101

Introduction

Le développement de la théorie électronique de la catalyse est à l'origine de l'intérêt porté, durant ces dix dernières années, à l'étude de l'activité catalytique des oxydes semi-conducteurs¹. Il est bien connu que les propriétés électriques et la structure électronique de ces oxydes peuvent être modifiées par « dopage »^{2, 3, 4}. Par ce mot, on entend l'introduction dans le réseau de l'oxyde, des cations ayant une charge différente de celle du cation principal. L'oxyde de nickel, qui est un semi-conducteur du type p plus ou moins exalté suivant la valence du cation introduit, a été utilisé par de nombreux chercheurs^{5, 6, 7, 8, 9} en vue d'étudier les relations susceptibles d'exister entre l'activité catalytique et la structure électronique du catalyseur.

Parmi les diverses réactions catalytiques d'oxydation et de désoxydation, la décomposition du protoxyde d'azote a été plus particulièrement examinée. Elle se fait selon l'équation générale



par la rupture de la liaison azote-oxygène.

Le mécanisme de cette réaction n'est pas encore parfaitement élucidé et sa nature électronique n'est pas totalement confirmée. Malgré l'apport expérimental considérable, fourni par les mesures de la conductivité électrique^{7, 10, 11, 12, 13}, l'étude de l'échange isotopique^{11, 14} et de la chimisorption d'oxygène^{7, 10}, les mécanismes proposés ne semblent pas entièrement satisfaisants.

Un certain désaccord entre les résultats des différents auteurs^{5, 7, 8} ne doit pas surprendre s'il est tenu compte du fait que les oxydes de nickel utilisés, ont été préparés par calcination du nitra-

te ou du carbonate de ce métal à des températures très différentes, comprises entre 600° C et 1000° C. De plus, dans la plupart des cas, les échantillons étaient constitués par des pastilles obtenues en comprimant la poudre sous forte pression. Tous ces solides présentaient un degré de frittage variable entraînant des propriétés superficielles très différentes ¹⁵.

Il nous a paru intéressant d'étudier la réaction précédente en présence d'un oxyde pulvérulent préparé à basse température et de surface spécifique élevée, par analogie avec les catalyseurs industriels qui, en général, ne sont pas frittés lors de leur élaboration.

Dans un premier chapitre, nous donnons un aperçu de l'état actuel des travaux concernant le mécanisme de décomposition du protoxyde d'azote.

Dans un deuxième chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales et nous précisons la nature des matières premières utilisées.

Dans un troisième chapitre, nous exposons les résultats de nos expériences effectuées avec un oxyde de nickel pur fraîchement préparé ou régénéré.

Dans un quatrième chapitre, nous étudions l'influence du traitement du catalyseur par l'oxygène et l'influence de la température de préparation de l'oxyde de nickel, sur la cinétique de la réaction.

Dans un cinquième chapitre, nous exposons les résultats de nos expériences relatives aux catalyseurs « dopés » par addition d'oxyde de lithium ou d'oxyde de gallium.

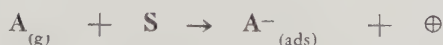
CHAPITRE I

Mécanismes de la réaction de décomposition du protoxyde d'azote en présence de l'oxyde de nickel

Les études faites par SCHWAB et ses collaborateurs¹⁶ ainsi que par d'autres auteurs^{5, 17, 18, 19} permettent de dresser, pour les principaux oxydes, une échelle d'activité croissante dans la décomposition du protoxyde d'azote.

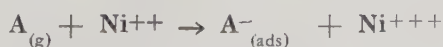
200° C	400° C	600° C
CoO, Cu ₂ O, NiO	MgO, CaO, Al ₂ O ₃	ZnO, CdO, TiO ₂
Semi-Conducteurs p	Isolants	Semi-conducteurs n

Le groupe le plus actif est celui des semi-conducteurs p qui chimisorbent un accepteur d'électrons avec formation de trous positifs.



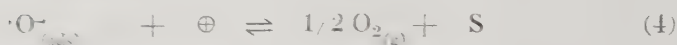
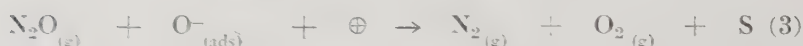
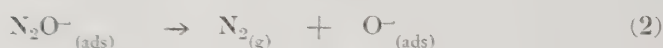
où A est un accepteur d'électrons, S un site d'adsorption et $\oplus$ un trou localisé sur S. Les symboles (g) et (ads) en indice précisent la position dans la phase gazeuse ou adsorbée de l'individualité en cause.

Dans le cas de l'oxyde de nickel, ce schéma se traduit par l'équation



où Ni⁺⁺⁺ représente un trou positif localisé sur l'ion Ni⁺⁺.

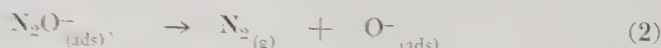
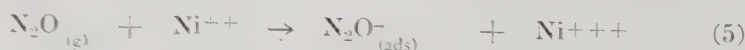
La décomposition du protoxyde d'azote se ferait selon les réactions suivantes :



Divers auteurs ont observé que la réaction est d'ordre voisin de 1 par rapport au protoxyde d'azote^{18, 19, 20, 21} et que l'oxygène est un inhibiteur de la réaction^{7, 8, 22}.

DEWING et CYRANOVIC²³ ont étudié la réaction sous des pressions de N_2O très faibles, de 10^{-5} à 10^{-6} mmHg., dans le but d'éliminer les effets des produits de la réaction et les effets de diffusion. Ils ont conclu que, dans ces conditions, la dissociation était d'ordre 1 par rapport au réactif.

WAGNER et HAUFFE^{12, 13} ont montré que la conductivité électrique de NiO en présence d'un mélange $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ est plus forte qu'en présence de l'oxygène seul. Ce comportement s'explique en supposant que les ions Ni^{++} cèdent préférentiellement des électrons à la molécule de N_2O qui s'adsorbe à la surface. L'ion N_2O^- se décompose immédiatement en libérant l'azote tandis que l'oxygène reste chimisorbé.



HAUFFE, GLANG et ENGELL⁴ ont trouvé que l'activité de NiO dans la décomposition de N_2O croît d'abord par addition de lithium, atteint un maximum pour la composition $\text{NiO} - 0,2$ moles % Li_2O et décroît ensuite pour des teneurs en Li_2O supérieures. Ainsi, $\text{NiO} - 3$ moles % Li_2O a une activité plus faible que celle de NiO pur. L'addition In_2O_3 fait toujours diminuer la vitesse de décomposition de N_2O .

L'introduction d'ions Li^+ dans le réseau de l'oxyde de nickel, entraîne le passage d'un nombre équivalent d'ions Ni^{++} à l'état Ni^{3+} . Cet accroissement du nombre de trous positifs favorise la désorption de l'oxygène selon l'équation (3) ou (4) qui serait alors l'étape déterminante de la réaction, sauf pour la composition $\text{NiO} - 3$ moles % Li_2O où l'étape la plus lente serait la réaction (1).

Mme KEJER⁹ a étudié l'adsorption de l'oxygène par l'oxyde de nickel pur et « dopé » et a observé que la quantité adsorbée croît avec l'addition de lithium. Elle pense que l'introduction dans la maille de l'oxyde, des cations ayant une charge anormale entraîne une variation de l'hétérogénéité de la surface active. Commentant les résultats de HAUFFE et coll., l'auteur considère que l'activité catalytique des oxydes « dopés » est entièrement déterminée par les lois de l'adsorption chimique de N_2O et de O_2 . L'adsorption de N_2O [équation (1)] serait alors l'étape la plus lente du processus réactionnel. L'existence d'un maximum d'activité catalytique s'explique par l'effet inhibiteur de l'oxygène engendré qui, à partir d'une certaine teneur de Li_2O dans NiO , diminue l'aptitude à l'adsorption du protoxyde d'azote.

DEVING et CVETANOVIC²¹ ont également étudié les effets d'addition d'ions étrangers sur l'activité catalytique. Mais d'après ces auteurs, la comparaison des activités est assez aléatoire puisque leur variation est du même ordre de grandeur que la reproductibilité des résultats pour différents échantillons d'un même catalyseur. Ils considèrent que les réactions



doivent jouer un rôle équivalent dans la cinétique de décomposition de N_2O . L'influence du « dopage » s'explique non pas par un effet direct de la concentration en trous positifs sur la vitesse de la réaction mais plutôt par l'effet indirect de cette concentration sur le taux de recouvrement et par là sur la chaleur d'adsorption.

WINTER^{14, 23} qui a utilisé l'isotope O^{18} , a montré que l'oxygène du réseau est échangeable avec l'oxygène de la phase gazeuse, aux températures de l'expérience. Il n'est donc pas possible de distinguer l'oxygène chimisorbé de l'oxygène du réseau.



La réaction de décomposition de N_2O effectuée en présence de NiO^{18} libère de l'oxygène contenant de l'isotope 18. Mais une très faible fraction de O^{18} superficiel est enlevée, ce qui tend à montrer que seulement une faible portion de la surface de l'ordre de 3 à 5 %, est active entre 275° C et 300° C. L'énergie d'activation de la réaction d'échange isotopique est égale à celle de la réaction de décomposition de N_2O (35 ± 3 Kcal/mole) conformément à l'hypothèse selon laquelle la désorption de l'oxygène [équation (4)] est l'étape déterminante. L'évacuation de la phase adsorbée

et son analyse au spectrographe de masse, démontre l'existence de N_2O en présence de trois échantillons d'oxyde de nickel pur réactionnel.

L'auteur, ayant jugé que les travaux antérieurs avaient été faits sur des catalyseurs dont la surface était dans un état mal défini et sûrement saturée d'oxygène, a procédé ⁷ à la dissociation de N_2O en présence de trois échantillons d'oxydes de nickel par décomposition du nitrate dans l'air à 650° C et traités ensuite sous vide :

N° 1. — Oxyde dégazé à 620° C pendant toute une nuit.

N° 2. — Oxyde traité dans l'air à 1050° C et dégazé à 1050° C.

N° 3. — Oxyde traité dans l'air à 1050° C et dégazé à 620° C.

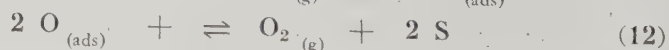
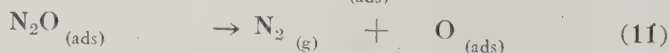
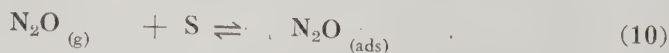
Pour une pression de N_2O inférieure à 100 mmHg., la réaction est d'ordre 1 sans que se manifeste l'auto-inhibition par l'oxygène. De plus, l'activité n'est pas modifiée de façon appréciable par « dopage ». La réaction sous une pression de N_2O supérieure à 100 mmHg. satisfait par contre la relation

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k \frac{p_{N_2O}}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (9)$$

L'activité est la même pour les oxydes purs et « dopés » dans le cas de l'échantillon N° 1. Elle varie pour les autres échantillons avec le taux de « dopage » et décroît dans la série : $0,1 > 0,01 > 0 > 1 \simeq 5$ moles % Li_2O .

L'énergie d'activation de la réaction en présence de l'oxyde de nickel pur est de ± 2 Kcal/mole, elle est différente de celle de l'échange isotopique et ne confirme pas l'hypothèse précédente ²³. WINTER conclut que l'étape (2) détermine la vitesse de décomposition et que les étapes (3) et (4) ne jouent aucun rôle déterminant dans la cinétique de la réaction.

MATSUURA et Coll. ⁸ ont étudié, par une méthode dynamique, la réaction en présence de NiO pur et « dopés » par Li^+ ou par Cr^{+++} dans un domaine de température variant de 350° à 550° C. Ils ont constaté que la conductivité électrique de NiO n'était pas modifiée par la présence de N_2O et de ce fait, ils ont adopté le mécanisme proposé par PARRAVANO ²⁴ pour la décomposition de N_2O sur l'oxyde de manganèse.



L'étape déterminante est la réaction (11) analogue à la réaction (2) mais sans participation d'espèces ionisées. L'expression générale pour la vitesse de décomposition d'après les auteurs japonais est :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b p_{O_2}^{1/2}} \quad (13)$$

L'addition d'ions étrangers produit un léger effet sur la constante de vitesse de la réaction la plus lente mais agit fortement sur le nombre des sites disponibles et sur le coefficient b d'adsorption de l'oxygène. L'énergie apparente d'activation de la réaction est affectée par cette variation de b .

Une seule étude de la réaction ²⁵ en présence d'oxydes de nickel à grande surface spécifique allant jusqu'à 310 m²/g, a montré que le mécanisme est influencé par la porosité du catalyseur et par la présence ou l'absence d'oxygène adsorbé physiquement à la surface. L'équation cinétique générale proposée est

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + a p_{N_2O} + b p_{O_2}^{1/2}} \times \frac{1}{1 + c p_{O_2}} \quad (14)$$

Les résultats cinétiques ont été obtenus par une méthode dynamique et par une méthode statique applicable seulement pour un taux de réaction inférieur à 40 %.

La décomposition catalytique de N₂O a pris dernièrement de l'importance du point de vue industriel, dans la récupération du xénon et du krypton des gaz dans les usines de traitement des combustibles nucléaires. Le protoxyde d'azote se trouve en grande concentration par rapport aux gaz rares et son élimination sous forme de N₂ et de O₂ exige des catalyseurs, d'être efficaces et sélectifs vis-à-vis de la décomposition.

CHAPITRE II

Appareillage et techniques expérimentales

A - Appareillage

Nous avons construit un dispositif expérimental permettant, d'une part, d'obtenir un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mm Hg., nécessaire à l'élaboration du catalyseur et d'autre part, d'effectuer la réaction de décomposition du protoxyde d'azote dans une enceinte à volume constant où, cependant une circulation de gaz peut être établie. L'ensemble de l'appareillage est représenté sur la figure 1.

1 — DISPOSITIF D'OBTENTION DU VIDE ET DE MESURE DES BASSES PRESSIONS.

Il est du type classique et comporte une pompe à palettes, une réserve de vide, une pompe à diffusion de mercure et un piège à azote liquide. Une jauge McLEOD, dont le tube de compression a un diamètre de 3 mm, permet de mesurer les pressions entre 1 et 10^{-5} mm Hg. La mesure précise des pressions les plus faibles est effectuée à l'aide d'une jauge à ionisation (J) du type Heraeus. Des manomètres à contact assurent la sécurité en cas de refroidissement insuffisant de la pompe à diffusion ou d'une fuite dans l'appareillage.

2 — DISPOSITIF DE STOCKAGE ET D'INTRODUCTION DES GAZ.

Le protoxyde d'azote spectroscopiquement pur est contenu à l'état liquide dans une bouteille en acier (B) munie d'un détendeur avec débit-mètre (D). Un raccord (r) en spirale de cuivre s'adapte

à l'appareillage en pyrex au moyen d'un rodage conique. Un robinet à trois voies (R_1) permet de purger la canalisation métallique et d'introduire le protoxyde d'azote dans un ballon (V) qui sert de réserve de gaz et dont le volume déterminé au préalable est de $1110 \pm 2 \text{ cm}^3$. Le ballon est peint en noir pour éviter toute décomposition de N_2O par la lumière. L'oxygène gazeux est contenu dans une ampoule en pyrex munie d'un marteau magnétique.

3 — ENCEINTE REACTIONNELLE.

La décomposition du protoxyde d'azote entraîne une augmentation du nombre de moles. Pour suivre la cinétique de cette réaction, il suffit de mesurer pour chaque température, l'augmentation de la pression en fonction du temps, dans une enceinte à volume constant.

L'enceinte réactionnelle entièrement en pyrex présente un volume de $1060 \pm 5 \text{ cm}^3$ dont un tube de $190 \pm 1 \text{ cm}^3$ placé dans un four (F) d'une longueur de 25 cm ayant une résistance de 175 ohms. Un thermocouple chromel-alumel (T_c) placé dans une gaine de verre est relié au système de régulation. La poudre d'hydroxyde de nickel est placée dans une nacelle (N) et elle est étalée sur une longueur de 5 cm dans la zone de température homogène du four. Cette zone de 7 cm de long située dans la partie médiane du four a été déterminée en déplaçant la pointe du thermocouple dans le four réglé à 300°C et en mesurant chaque fois la température au moyen d'un potentiomètre de précision. Une zone d'une longueur de 10 cm assure le préchauffage du gaz.

Comme le volume réactionnel total est relativement élevé, il est nécessaire d'assurer le renouvellement des gaz sur le catalyseur afin d'éliminer l'influence des volumes morts et des phénomènes de diffusion. A cet effet une pompe centrifuge (P) fait circuler le gaz dans le sens indiqué par les flèches.

La nacelle (N) comporte une cloison qui empêche l'entraînement du catalyseur pulvérulent par le courant gazeux. Un piège à azote liquide peut être mis dans le circuit pendant l'élaboration de NiO par déshydratation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

4 — DISPOSITIF DE MESURE.

La mesure de la pression est faite à l'aide d'un manomètre en forme d'U dont le tube en pyrex a un diamètre de 1,6 cm. Il communique avec le circuit réactionnel par un tube capillaire de 0,5 cm de diamètre. Le volume mort correspondant (10 cm^3) bien qu'en dehors du circuit de la pompe à circulation peut être négligé. Un index (I) permet au moyen d'une contre-burette de maintenir

le volume constant. Une règle en inox graduée en mm est fixée contre le manomètre. Un cathétomètre sert à viser simultanément le niveau du mercure et la règle graduée et d'en déduire la valeur de la pression.

Bien que le cathétomètre soit précis au centième de mm nous n'avons retenu dans nos mesures que le dixième jugeant cette précision très suffisante dans nos conditions expérimentales.

5 - SYSTEME DE REGULATION DE LA TEMPERATURE.

La régulation est faite à l'aide du thermocouple (T_c) par un potentiomètre enregistreur Philips. La température est maintenue constante à $0,5^\circ \text{C}$ près, dans le domaine de température compris entre 200° et 400°C .

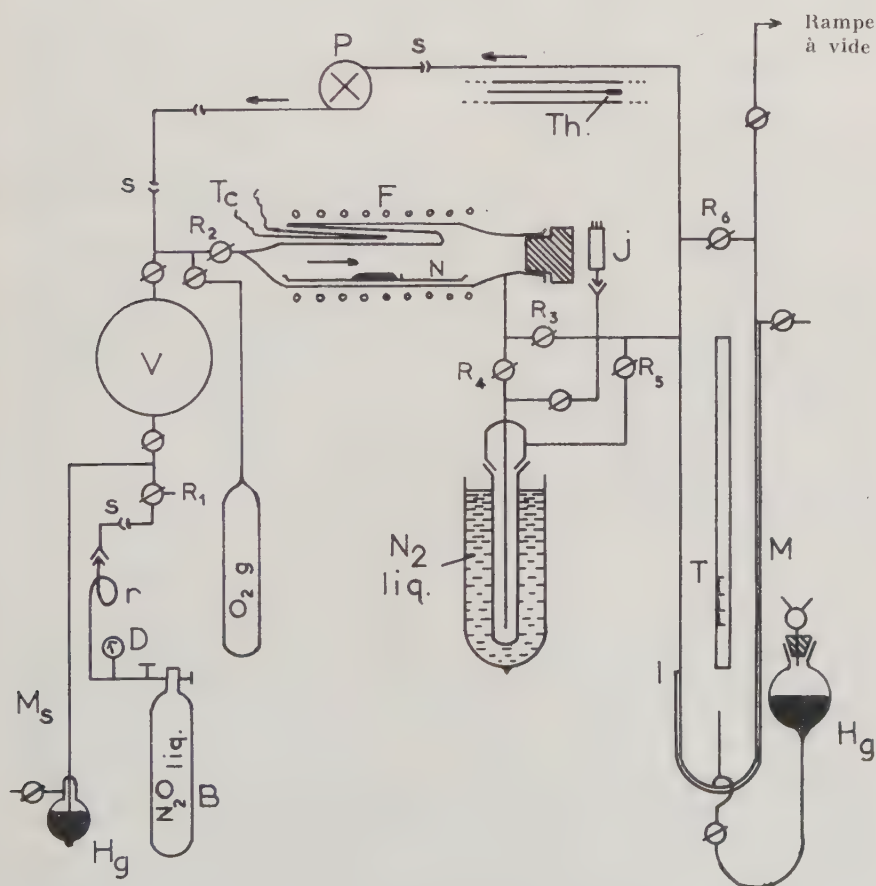


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage

B - Matières premières

1 — OXYDE DE NICKEL PUR.

L'hydroxyde de nickel utilisé a été préparé par précipitation à partir du complexe ammoniacal soluble, obtenu en ajoutant un excès d'ammoniaque à une solution d'un sel de nickel²⁸. La dissociation de cet hydroxyde à 200° C sous 10—6 mm Hg., conduit à un oxyde sans excès d'oxygène, de couleur jaune vert dont la composition est NiO, 0,16 H₂O²⁹. La surface de l'oxyde ainsi préparé, mesurée par adsorption de krypton à —195° C est de 120 m²/g. Pendant la déshydratation, le piège à azote liquide condense l'eau provenant de la dissociation.

Nous avons été amenés à dissocier l'hydroxyde à des températures supérieures à 200° C. La surface spécifique du solide engendré est alors plus faible. Ainsi l'oxyde obtenu à 250° C a une surface spécifique de 105 m²/g.

2 — OXYDE DE NICKEL « DOPE » PAR LE LITHIUM.

Une solution titrée de LiOH est préparée à partir de la lithine R.P. et de l'eau bidistillée. Un volume déterminé de cette solution est mélangé à un poids calculé d'hydroxyde pour former une pâte qui est séchée à l'étuve à 60° C jusqu'à poids constant.

La déshydratation de cet échantillon dans les mêmes conditions pour l'hydroxyde pur conduit à un oxyde dans lequel les ions Ni⁺⁺, au moins à la surface, ont été remplacés par des ions Li⁺. Nous supposons, à défaut de pouvoir le démontrer, que la substitution est totale en surface. Nous avons ainsi préparé deux échantillons d'hydroxyde, qui donneraient après dissociation :

— un oxyde de nickel à 1 mole % Li₂O

— un oxyde de nickel à 0,1 mole % Li₂O

Ces oxydes ont une surface spécifique de 90 cm³/g.

3 — OXYDE DE NICKEL « DOPE » PAR LE GALLIUM.

Un poids déterminé de gallium métallique est attaqué par HCl R.P. pour donner une solution de GaCl₃. Cette solution est neutralisée par NH₄OH R.P., de façon à former Ga₂O₃ (n H₂O) et NH₄Cl. Les ions Cl[—] sont éliminés par filtration et lavage sur buchner. Un poids calculé d'hydroxyde de nickel est ajouté à la solution ammoniacale d'oxyde de gallium. Après entraînement de l'ammoniac à la vapeur et évaporation sous vide, il reste un mélange intime de Ni(OH)₂ et Ga₂O₃(n H₂O).

Nous supposons que par déshydratation sous vide poussé à 250° C, les ions Ga⁺⁺⁺ se substituent aux ions Ni⁺⁺ en surface.

Comme précédemment, le taux de cette substitution ne peut être déterminé. L'échantillon utilisé dans le présent travail donnerait par dissociation en supposant la substitution totale un oxyde de nickel à 5 moles % Ga_2O_3 . Cet oxyde a une surface spécifique de $87 \text{ m}^2/\text{g}$.

La comparaison des surfaces spécifiques des oxydes purs et « dopés » permet de conclure que le « dopage » n'a pas beaucoup modifié la surface.

Le catalyseur préparé est isolé au moyen des robinets R_2 et R_3 . Le piège est mis hors circuit par les robinets R_4 et R_5 et l'enceinte est isolée du dispositif d'obtention du vide par le robinet R_6 .

Une pression déterminée de N_2O est établie dans la partie de l'enceinte extérieure au four et dont le volume est de $870 \pm 3 \text{ cm}^3$.

Au temps zéro, les deux robinets R_2 et R_3 sont ouverts avec précaution pour éviter l'entraînement de la poudre sous l'effet du courant gazeux. La pompe à circulation est mise en marche. Des mesures de pression sont faites à la première, troisième et cinquième minute puis toutes les 5 ou 10 minutes suivant la vitesse de la réaction.

C - Techniques expérimentales

1 — DETERMINATION DE LA PRESSION AU TEMPS ZÉRO.

Du fait d'un gradient thermique dans le volume réactionnel, il est difficile de calculer avec précision la pression au temps zéro, à partir de la pression initiale et des volumes partiels.

D'autre part, il est impossible de la déduire de la pression finale car le taux de la réaction n'atteint jamais 100 %. Nous avons donc, déterminé la pression au temps zéro en prolongeant la courbe expérimentale (P , t) passant par les trois premières valeurs. L'erreur maximale commise est de 1 %, mais une telle imprécision ne modifie pas les résultats cinétiques.

2 — CORRECTION DE PRESSION.

La température du gaz dans la partie non chauffée de l'enceinte, peut varier soit du fait de la variation de la température ambiante, soit du fait de la circulation du gaz dans la partie chauffée.

Un thermomètre (Th) (figure 1) gradué au cinquième de degré, placé à l'intérieur de l'enceinte permet de connaître la température moyenne du gaz circulant à l'intérieur du volume chauffé. Cette variation de température peut atteindre parfois 2 à 3° C, entraînant une variation non négligeable de la pression.

a — *Correction théorique.*

Soient : v le volume du gaz à la température T_f du four

V le volume du gaz à la température ambiante

P la pression mesurée au manomètre

T la température du gaz lue au thermomètre

P_{T_0} la pression corrigée correspondant à la température ambiante initiale T_0 .

L'application de la loi des gaz parfaits donne :

$$\frac{vP}{T_f} + \frac{VP}{T} = nR$$

$$\frac{vP_{T_0}}{T_f} + \frac{VP_{T_0}}{T_0} = nR$$

$$V \left(\frac{P}{T} - \frac{P_{T_0}}{T_0} \right) = \frac{v}{T_f} (P_{T_0} - P)$$

$$\frac{P_{T_0}}{T_0} = \frac{v}{V} \times \frac{1}{T_f} (P - P_{T_0}) + \frac{P}{T} = \frac{P}{T} + \alpha \quad (15)$$

Calcul de α

$$v = 190 \text{ cm}^3, V = 870 \text{ cm}^3, \frac{v}{V} \leq 0,2$$

Pour T_f compris entre 523 et 573° K, $\frac{1}{T_f}$ est compris entre 1,7 et 1,9 . 10⁻³ d'où : $\frac{v}{V} \times \frac{1}{T_f} < 4 \cdot 10^{-4}$

$(P - P_{T_0})$ est rarement supérieur à 2 mm. La valeur maximale

de α est donc : $\alpha \leq 8 \cdot 10^{-4} \text{ mm/ degré K}$ (16)

En général : $\alpha \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ mm/ degré K}$

b — *Correction pratique.*

Dans la pratique nous négligeons α et nous utilisons :

$$\frac{P_{T_0}}{T_0} = \frac{P}{T} \quad (17)$$

En effet, dans le cas le moins favorable ou $(P - P_{T_0}) = 2 \text{ mm}$,

$\alpha T_0 = 0,24 \text{ mm}$ pour $T_0 = 300^\circ \text{ K}$. Le terme correctif dû à α , est

le dixième de celui que donne l'expression (17). A la suite de cette correction pratique, la pression est connue avec une précision de l'ordre du millièrne.

Ainsi une expérience faite en présence d'air, le four étant réglé à 300° C, a donné le résultat suivant

Température du gaz	22° C	23° C
Pression lue en mmHg.	233,3	234,3

La pression calculée, pour $T_0 = 22^\circ \text{C}$, à partir de 234,3 mmHg et à l'aide de l'expression (17) est égale à 233,5 mmHg. au lieu de 233,3 mmHg.

Le tableau I est relatif à une expérience de décomposition de N_2O effectuée à 250° C. Il illustre les variations de température et les corrections théoriques et pratiques de la pression.

Tableau I

Temps	P	T	P_{T_0}	P'_{T_0}	%
min.	mm Hg	°C	mm Hg	mm Hg	
(1)	(2)	(3)	(4)	(6)	(6)
0	179		179		
1,5	181,3	21,6	181,3		
3	183,4	21,6	183,4		
5	185,2	21,6	185,2		
10	189,3	21,6	189,3		
15	193,1	21,6	193,1		
20	196,4	21,8	196,23	196,3	19,3
25	199,3	22	199,03	199,1	22,5
30	202,0	22	201,7	201,78	25,5
40	206,8	22	206,5	206,58	30,8
50	211,2	22,2	210,77	210,8	35,5
60	214,7	22,4	214,10	214,2	39,3
70	218,2	22,8	217,3	217,4	42,9
95	224,1	22,8	223,2	223,3	49,5
135	232,3	23	231,2	231,3	58,4
170	239,9	23,4	238,4	238,6	66,6
285	246,4	23,5	244,8	245	73,7
220	252,4	24,4	250	250,3	79,7

(2) Pression mesurée au manomètre

(3) Température du gaz circulant

(4) P_T Pression corrigée à l'aide de $\frac{P_{T_0}}{T_0} = \frac{P}{T}$

(5) P'_{T_0} Pression corrigée à l'aide de $\frac{P_T}{T_0} = \frac{P}{T} + \alpha$

(6) Taux de la réaction

3 — PRESSIONS PARTIELLES.

Un calcul simple permet d'exprimer les pressions partielles à l'instant t en fonction de la pression globale P mesurée à cet instant et de la pression au temps zéro P_0

$$p_{N_2O} = 3 P_0 - 2 P \quad (18)$$

$$p_{O_2} = P - P_0 \quad (19)$$

$$p_{N_2} = 2 (P - P_0) \quad (20)$$

CHAPITRE III

Réaction en présence de l'oxyde de nickel pur

A - Conditions expérimentales

Afin d'assurer qu'aucune décomposition de N_2O , ne pouvait se produire en l'absence du catalyseur, un essai à blanc a été effectué entre $200^\circ C$ et $300^\circ C$ pendant plusieurs heures. Aucune augmentation de pression n'a été enregistrée.

La réaction à $200^\circ C$, température habituelle d'élaboration du catalyseur²⁹, est très lente. En effet, en présence d'un échantillon préparé à partir de 500 mg de $Ni(OH)_2$ et sous une pression initiale de N_2O de 200 mm Hg., le taux de réaction est de 6 % au bout d'une heure. Par contre, à $300^\circ C$, la réaction est très rapide et ne peut être suivie avec précision, car elle atteint 50 % au bout de 5 à 10 minutes.

Nous avons trouvé finalement qu'une masse de catalyseur obtenue à partir de 200 à 300 mg de $Ni(OH)_2$ permet une étude assez précise de la réaction dans le domaine de température compris entre $250^\circ C$ et $320^\circ C$, avec pressions initiales de N_2O variant de 100 à 250 mm Hg.

Des expériences effectuées en présence de masses différentes de catalyseurs, permettent de conclure que presque toute la masse ou toute la surface de l'échantillon participe à la réaction et que par conséquent, il est possible de comparer, à 10 % près, des grandeurs caractéristiques obtenues avec des masses différentes. Mais afin d'éviter une telle erreur, nous avons utilisé dans toutes les expériences, une quantité d'hydroxyde toujours égale à 300 mg.

B - Résultats expérimentaux

I — REACTION EN PRESENCE DU CATALYSEUR FRAICHEMENT PREPARE.

a — Equation cinétique.

L'hydroxyde de nickel dissocié à 250° C pendant 16 heures sous une pression de 10^{-6} mm Hg perd 17,6 % de son poids contre 17 % à 200° C. La surface spécifique de l'oxyde formé mesurée au krypton est de 105 m²/g. L'oxyde a une coloration marron clair au lieu de jaune-vert de l'oxyde préparé à 200° C. Au contact de N₂O ou de O₂, il devient instantanément noir.

La réaction est effectuée à 250° C avec une pression initiale de N₂O de 146 mm Hg., en présence d'un échantillon d'oxyde de nickel de 247 mg environ préparé à partir de 300 mg d'hydroxyde. Les courbes de la figure 2 représentent les variations de la pression globale et du taux de la réaction en fonction du temps.

L'étude cinétique de ces résultats montre que l'équation d'ordre 1 n'est pas applicable mais que l'équation proposée par WINTER⁷ est vérifiée.

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k \frac{p_{N_2O}}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (9)$$

Cette équation donne par intégration, en supposant nulle la pression initiale d'oxygène et en remplaçant les pressions partielles par la pression totale selon le procédé donné antérieurement :

$$kt = \frac{P_o^{1/2}}{\sqrt{2}} \text{Log} \frac{P_o^{1/2} + \sqrt{2(P - P_o)^{1/2}}}{P_o^{1/2} - \sqrt{2(P - P_o)^{1/2}}} - 2(P - P_o)^{1/2} \quad (21)$$

où P est la pression globale mesurée à chaque instant et P_o la pression du protoxyde d'azote au temps zéro. Pour plus de commodité l'équation (21) peut être écrite sous la forme

$$kt = \alpha \text{Log } X - Y \quad (22)$$

En portant $\alpha \text{Log } X - Y$ en fonction de t, il apparaît une portion linéaire pour un taux de la réaction compris entre 15 et 75 % (figure 3).

L'équation (9) met en évidence l'effet retardateur de l'oxygène dissocié formé au cours de la réaction et qui reste adsorbé sur l'oxyde de nickel à l'état d'ion O^{-5.7} ou sous une autre forme, telle que O⁻³⁰.

b — Influence de la pression de N₂O — Vitesse initiale.

L'étude de la vitesse au temps zéro, en l'absence d'oxygène, permet d'examiner l'influence de la pression de N₂O sur la cinétique

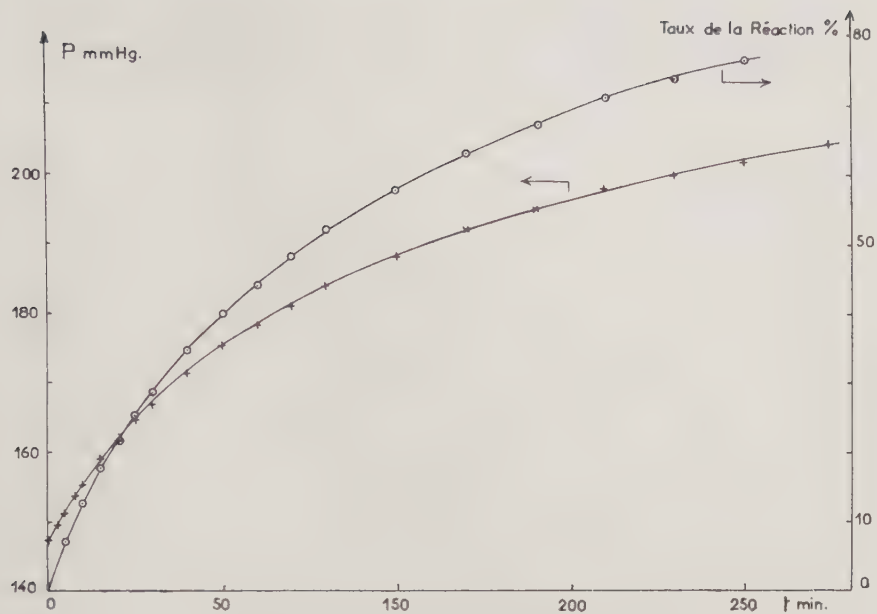


Fig. 2. — Cinétique de décomposition de N_2O en présence de NiO fraîchement préparé

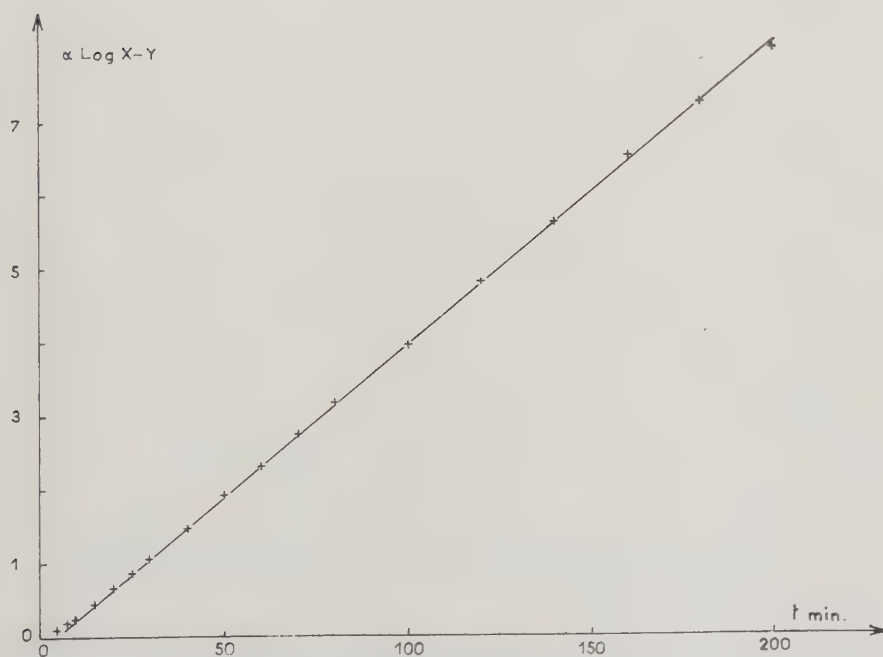


Fig. 3. — Transformée linéaire de l'équation (9) pour la courbe $P(t)$ de la fig. 2

de décomposition sans qu'intervienne l'inhibition par l'oxygène formé. A cet effet, une série de réactions a été effectuée à 250° C, en présence d'un même poids de catalyseur, avec des pressions

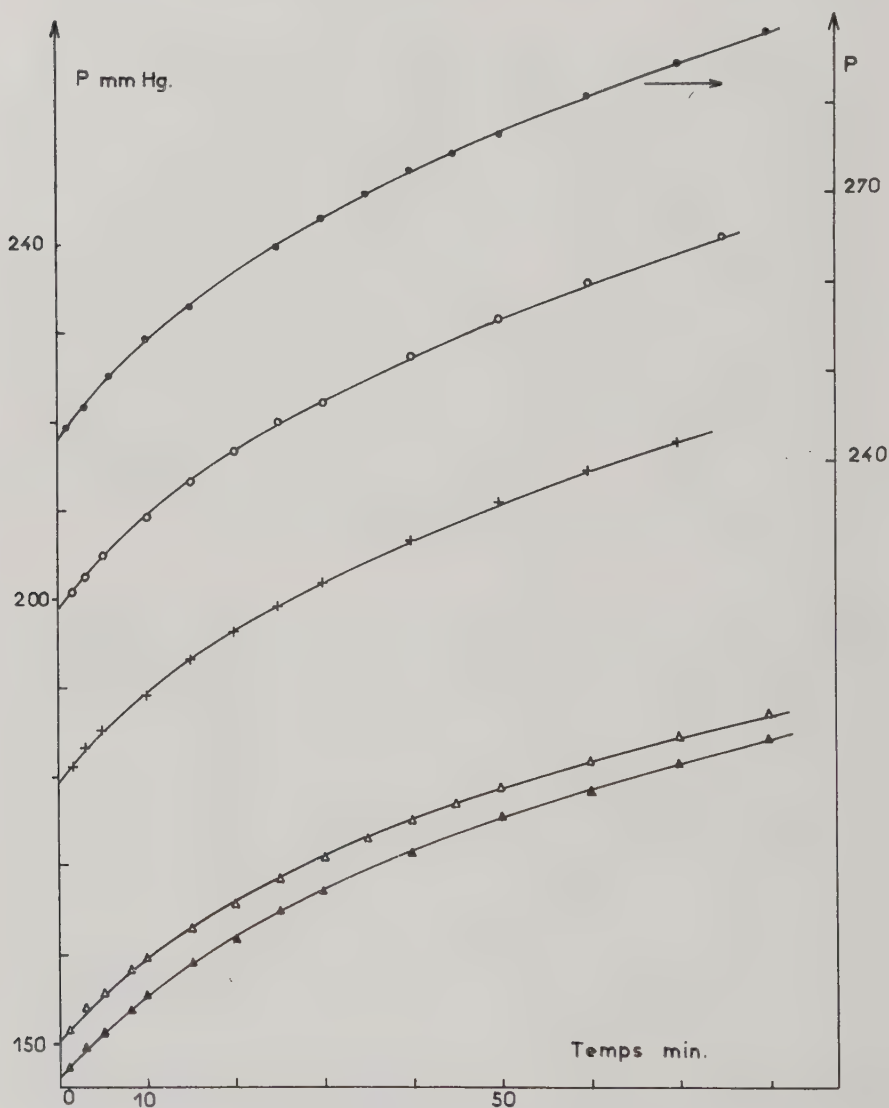


Fig. 4. — Cinétique de décomposition de N_2O en présence de NiO fraîchement préparé pour des pressions initiales de N_2O variables

initiales de N_2O variant de 140 à 250 mmHg. Les courbes d'augmentation de la pression globale en fonction du temps ont été tracées sur la figure 4. La vitesse initiale, exprimée en

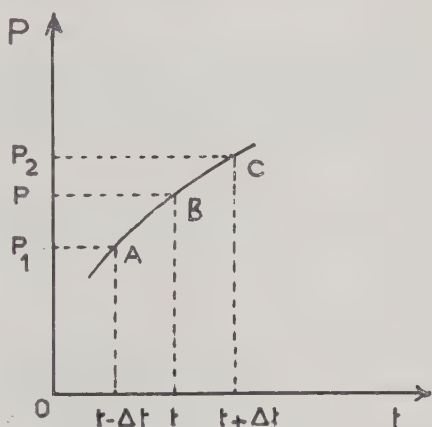
mmHg de N_2O décomposé par minute, est égale au double de la pente de ces courbes à l'instant $t = 0$, d'après la relation

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = 2 \frac{dp}{dt} \quad (23)$$

étant donné que $p_{N_2O} = 3 P_0 - 2 P$ (18)

La détermination de la pente expérimentale au temps $t = 0$ présente des difficultés. La valeur de P_0 n'est pas connue avec précision. L'extrapolation au temps zéro des valeurs de la vitesse calculées à divers instants, à l'aide de la courbe expérimentale n'est pas possible car ces valeurs ne varient pas linéairement avec le temps. La méthode de la parabole oscillatrice est seule applicable dans ce cas.

Soient dans un diagramme (P, t) trois points A, B, C, ayant respectivement pour coordonnées $(P_1, t - \Delta t)$, (P, t) et $(P_2 + \Delta t)$, les trois abscisses sont supposées très proches de l'origine.



Par les trois points considérés, il est toujours possible de faire passer une parabole telle que :

$$P_1 = a (t - \Delta t)^2 + b (t - \Delta t) + c \quad (24)$$

$$P = a t^2 + b t + c \quad (25)$$

$$P_2 = a (t + \Delta t)^2 + b (t + \Delta t) + c \quad (26)$$

où a, b, c , sont des constantes.

Il s'en suit :

$$P_2 - P_1 = 4 a t \cdot \Delta t + 2 b \Delta t \quad (27)$$

$$P_2 + P_1 = 2 a t^2 + 2 a (\Delta t)^2 + 2 b t + 2 c \quad (28)$$

$$P_2 - P_1 - 2 P = 2 a (\Delta t)^2 \quad (29)$$

La dérivation de l'équation (25) donne

$$\frac{dP}{dt} = 2 a t + b \quad (30)$$

Pour $t = 0$

$$\frac{dP}{dt} = b$$

La pente de la courbe pour $t = 0$ est donc égale à b . Celle-ci s'écrit d'autre part

$$b = \frac{P_2 - P_1}{2 \Delta t} - 2 a t$$

$$b = \frac{P_2 - P_1}{2 \Delta t} - \frac{P_2 + P_1 - 2P}{(\Delta t)^2} t$$

et pour $t = 0$ $b = \frac{P_2 - P_1}{2 \Delta t}$ (31)

Calcul d'erreur.

$$\frac{db}{b} = \frac{2 dP}{P_2 - P_1} + \frac{dt}{\Delta t} \quad (32)$$

Pour les courbes de la figure 4, les vitesses au temps zéro, v_0 , ont été ainsi calculées, sans faire intervenir P_0 , à partir des valeurs de la pression mesurée au bout de la première, troisième et cinquième minute de la réaction. Les résultats sont résumés dans le tableau II.

Tableau II

P_0 mmHg.	v_0 mm. min. ⁻¹
146	2
150	2,2
179	2,3
199	2,3
243	2,3

Précision.

Les erreurs de lecture de pression sont de l'ordre de 0,05 mmHg., une imprécision de 5 secondes ne peut être évitée dans l'évaluation de la durée. Le calcul d'erreur d'après l'équation (32) donne

$$\frac{dv_0}{v_0} = \frac{0,1}{4} + \frac{5}{120} \cong 7 \%$$

C'est la précision obtenue dans les meilleures conditions. Une précision de 10 % sur les valeurs exposées dans le tableau II, semble plus réaliste.

Les valeurs de v_0 ainsi trouvées sont sensiblement égales. Elles ne dépendent pas de la pression initiale de N_2O à l'erreur près. Un

tel phénomène est caractéristique d'une surface saturée de N_2O et traduit, au début de la réaction, un ordre zéro par rapport à ce même réactif.

Ce résultat est en désaccord avec ceux de tous les autres auteurs ^{5, 7, 8} qui considèrent que, même au temps zéro, le protoxyde d'azote est faiblement adsorbé à la surface. Ce désaccord n'est pas étonnant si l'on considère le fait que l'oxyde de nickel non fritté et sans excès d'oxygène, utilisé dans ce travail, présente une grande surface spécifique et une grande affinité pour les gaz accepteurs d'électrons ³¹.

L'étude de la variation de la vitesse de réaction par rapport aux pressions partielles de N_2O et de O_2 pourrait être, en principe, effectuée à partir des courbes de la figure 4.

En effet, il est possible de calculer les vitesses aux divers instants correspondants à une même pression partielle d'oxygène formé mais à des pressions de N_2O différentes. Les vitesses ainsi obtenues doivent dépendre principalement de p_{N_2O} . De même, le calcul

des vitesses peut se faire aux divers instants correspondants à une même pression partielle de N_2O mais à des pressions partielles d'oxygène différentes, les vitesses étant ainsi fonction principalement de p_{N_2O} .

Les calculs effectués n'ont pas donné de résultats cohérents pour être interprétés valablement. Le manque de précision sur les valeurs des vitesses à tout instant, serait probablement la cause de cette incohérence. Il n'a donc pas été possible de déterminer les ordres partiels tels qu'ils figurent dans l'équation cinétique (9).

c — Influence de la température — Energie d'activation.

Afin de déterminer l'énergie d'activation de la décomposition, l'influence de la température sur la constante de vitesse de la réaction a été étudiée dans l'intervalle de température compris entre 250 et 270° C. Les courbes de la figure 5 représentent pour chacune des températures considérées, les variations de la pression globale en fonction du temps. Les valeurs des constantes de vitesse données dans le tableau III ont été calculées à partir des pentes des droites de la figure 6 obtenues en représentant la fonction $\alpha \log X - Y$. Elles sont relatives au même poids de catalyseur (247 mg) dont la surface est de 24 m² et à des pressions initiales de N_2O sensiblement identiques. Dans le tableau III figu-

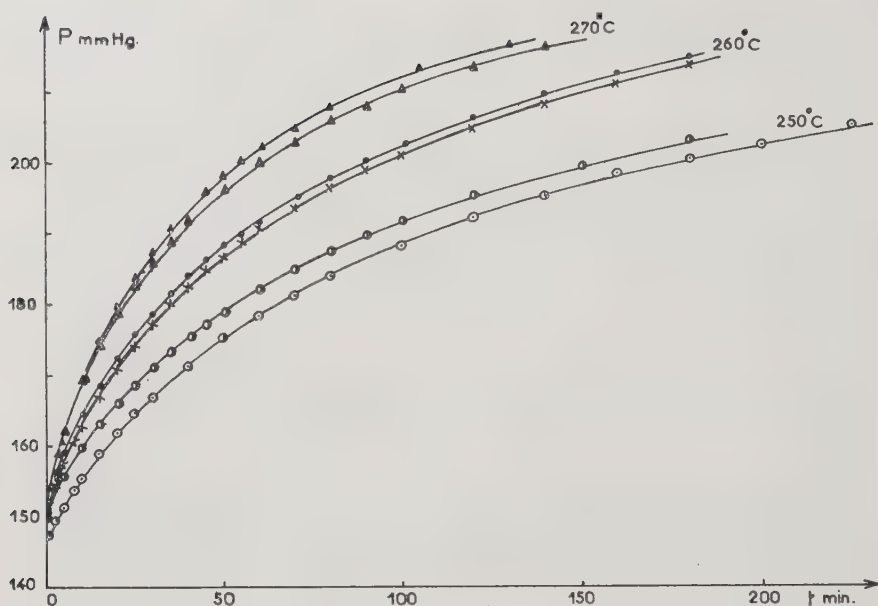


Fig. 5. — Cinétique de décomposition de N_2O à différentes températures en présence de NiO fraîchement préparé

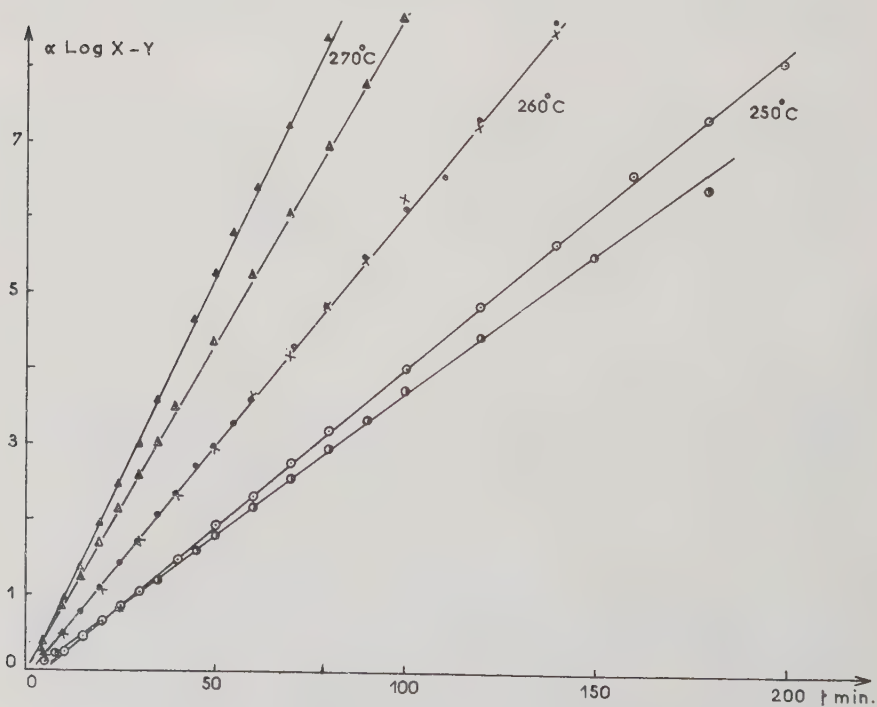


Fig. 6. — Transformées linéaires de l'équation (9) pour les courbes de la fig. 5

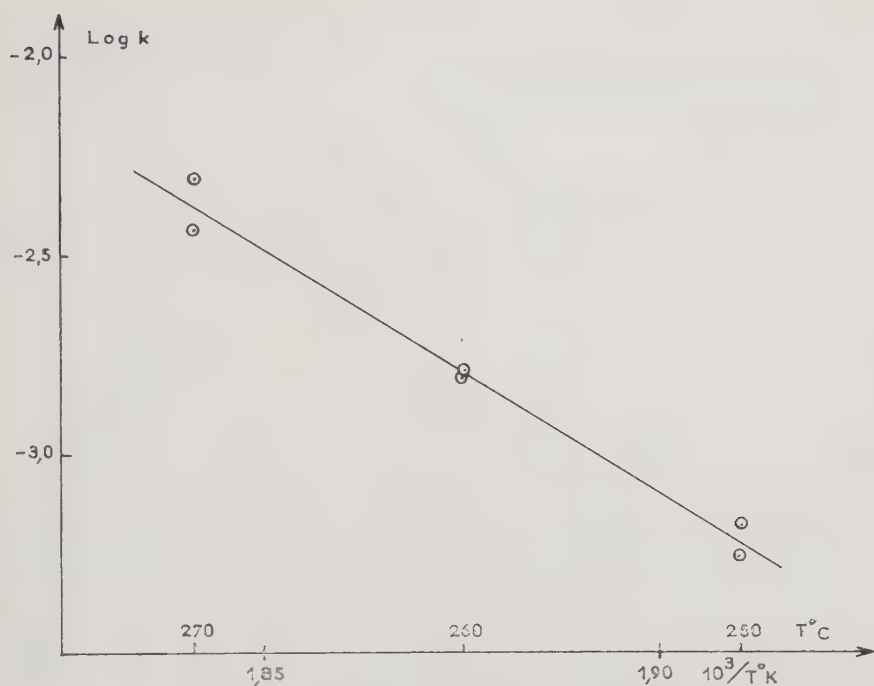


Fig. 7. — Transformée linéaire d'Arrhénius pour la vitesse globale de la réaction

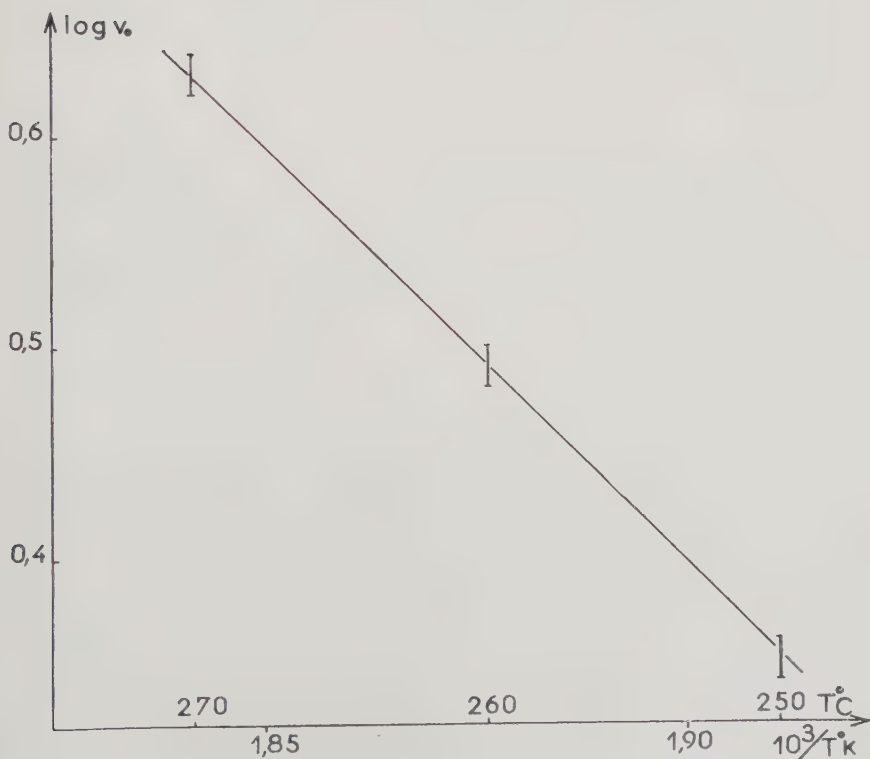


Fig. 8. — Transformée linéaire d'Arrhénius pour la vitesse initiale de la réaction

rent également les valeurs des vitesses au temps zéro calculées par la méthode exposée antérieurement.

Tableau III

T °K	P _o mmHg.	10 ² . k mm ^{1/2} . min. ⁻¹	v _o mm. min. ⁻¹
523	146	4,2	2
—	150	3,8	2,2
533	150	6,1	3
—	151	6,15	3,2
543	150	10	4,4
—	151	9	4,2

L'énergie apparente d'activation a été déterminée en portant, dans un diagramme d'Arrhénius, les valeurs de la constante de vitesse indiquées dans le tableau III (figure 7)

$$E_a = 25 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée par WINTER ⁷.

L'énergie d'activation du début de la réaction est calculée de la même façon à partir des valeurs de la vitesse initiale du tableau III (figure 8)

$$E_i = 18 \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

2 — REACTION EN PRESENCE DU CATALYSEUR REGENERE

Aucun auteur, à notre connaissance, n'a étudié l'influence de la régénération du catalyseur sur la cinétique de décomposition du protoxyde d'azote. Le processus réactionnel comprend au moins trois étapes

adsorption
décomposition
désorption

qui peuvent être affectées par la régénération du catalyseur. L'étude de l'influence de la régénération sur chacune de ces étapes serait très utile pour la connaissance du mécanisme réactionnel.

A cet effet, le catalyseur ayant servi est remis sous vide et désorbé dans des conditions de température identiques à celles de sa préparation. La réaction est ensuite effectuée de la même façon que sur le solide fraîchement préparé. La figure 9 montre la variation de la pression globale en fonction du temps pour des régénérations successives. Toutes ces décompositions suivent l'ordre 1 par rapport au temps sans effet inhibiteur de l'oxygène formé au

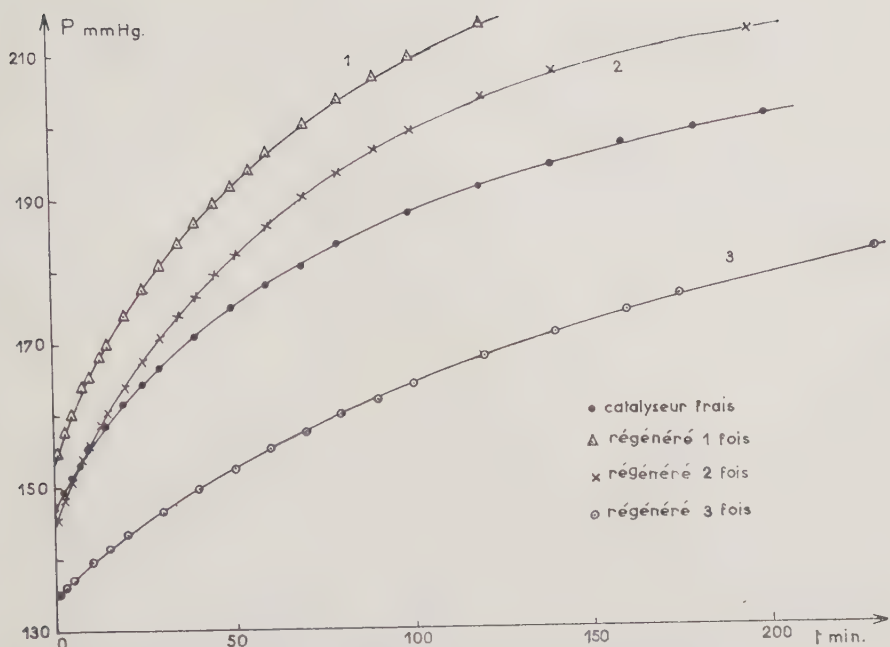


Fig. 9. — Cinétique de décomposition de N_2O en présence d'oxydes de nickel frais et régénérés

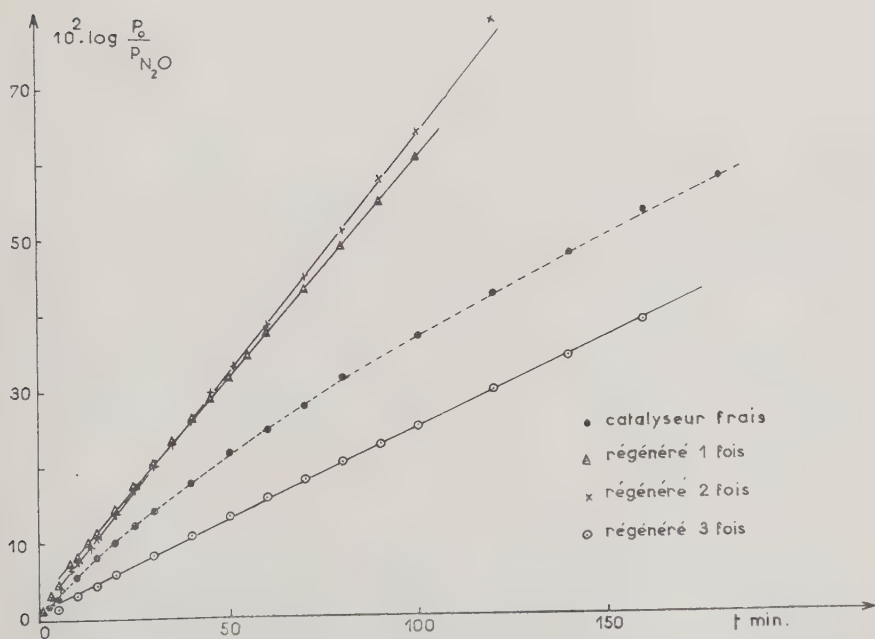


Fig. 10. — Transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour les courbe de la fig. 9

cours de la réaction, comme le montre la figure 10 qui représente l'équation

$$\log \frac{P_0}{P_{N_2O}} = k t \quad (33)$$

où P_0 est la pression au temps zéro. Cette équation est obtenue par intégration de l'expression

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k p_{N_2O} \quad (34)$$

Influence d'une addition d'oxygène.

Afin de déterminer l'influence de l'oxygène ajouté sur la cinétique de la réaction, deux séries d'expériences ont été effectuées.

1°) La réaction est effectuée avec un mélange initial $N_2O + O_2$ en présence d'un catalyseur régénéré. L'ordre 1 est observé comme le montre la figure 11.

2°) Le catalyseur régénéré est traité par l'oxygène pendant 250 minutes, à la température de la réaction ($250^\circ C$). L'oxygène est ensuite évacué rapidement avant l'introduction de N_2O . L'ordre 1 est également observé (figure 12).

Il apparaît donc, que l'oxygène ajouté et l'oxygène formé au cours de la réaction n'ont aucune influence sur la cinétique de décomposition de N_2O effectuée sur les catalyseurs régénérés.

La figure 9 montre d'autre part que l'activité croît après les deux premières régénérations mais décroît après la troisième sans atteindre toutefois une valeur constante. En effectuant plusieurs réactions successives sur un même catalyseur, GOUÉ²⁵ a observé un phénomène analogue : en régime dynamique, le taux de réaction, pour un débit gazeux donné, croît d'une expérience à une autre, atteint une valeur maximale au troisième essai et décroît ensuite : en régime statique, l'activité croît également mais atteint une valeur constante au bout d'un certain nombre d'expériences.

Les résultats obtenus avec les échantillons régénérés sont difficilement reproductibles, ce qui nous a interdit la détermination de l'énergie d'activation et l'étude de l'influence de la pression de N_2O sur la vitesse de réaction.

3 - ETUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

Etant donné le rôle inhibiteur joué par l'oxygène dans la réaction en présence du catalyseur frais, il importe d'étudier la chimisorption de ce gaz par l'oxyde de nickel frais et de la comparer à celle de l'oxyde régénéré. Les quantités q d'oxygène chimisorbé

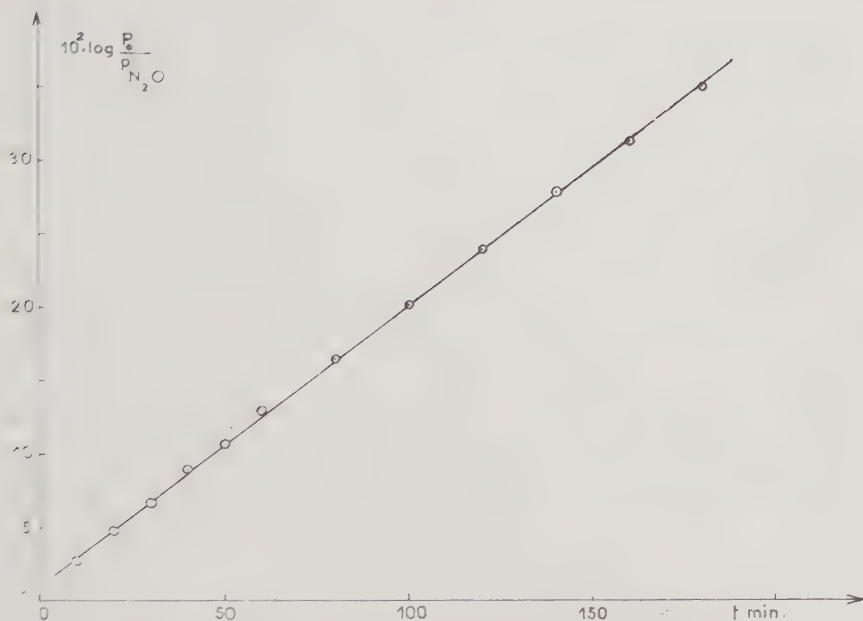


Fig. 11. — Transformée linéaire selon la loi du premier ordre pour la réaction en présence d'un oxyde régénéré, avec un mélange initial $N_2O + O_2$ ($p_{N_2O} = 112 \text{ mmHg.}$, $p_{O_2} = 10 \text{ mmHg.}$)

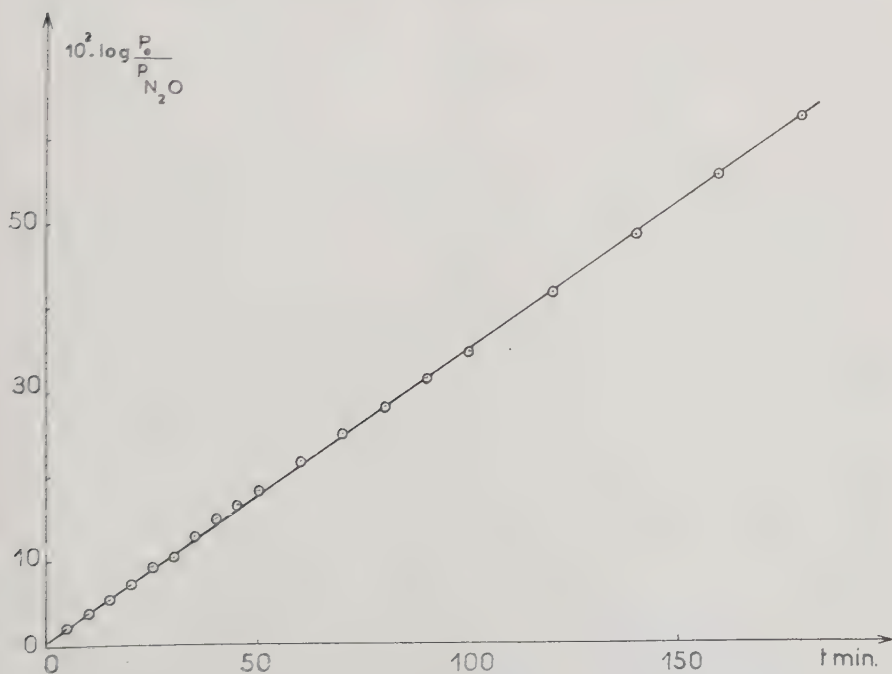


Fig. 12. — Transformée linéaire selon la loi du premier ordre pour la réaction en présence d'un oxyde régénéré traité au préalable par l'oxygène à 250°C

par l'oxyde de nickel à 250° C ont été mesurées à l'aide de la balance de McBAIN ³².

Sur un catalyseur fraîchement préparé l'adsorption est très rapide. Ainsi sous une pression d'oxygène de 130 mmHg., elle se fait en moins de 5 minutes. Le volume adsorbé de 4,9 cm³/g correspond à un taux de recouvrement Θ de 0,24, la couche monomoléculaire complète correspondant à l'adsorption de 20,4 cm³/g. Celle-ci est calculée en admettant que la chimisorption a lieu sur les sites cationiques, que chaque ion Ni⁺⁺ adsorbe un atome d'oxygène et en supposant que les trois plans cristallins susceptibles de se trouver à la surface de la poudre occupent des aires égales ³³.

Lorsque le catalyseur est soumis à l'action du vide poussé à 250° C, la désorption est lente mais presque tout l'oxygène préalablement adsorbé se désorbe aux erreurs d'expérience près. Les diminutions des quantités adsorbées et du taux de recouvrement, au cours de la désorption sont résumées dans le tableau IV.

Tableau IV

temps min.	q cm ³ /g	Θ
0	4,9	0,24
10	3,4	0,17
40	2,6	0,13
80	1,7	0,08
200	0,7	0,03

Après régénération, le même oxyde n'adsorbe que 1,08 cm³/g correspondant à un recouvrement Θ de 0,05. L'adsorption et la désorption se font alors très rapidement, en moins de 5 minutes.

La chimisorption de l'oxygène a été également étudiée sur un échantillon ayant déjà servi une fois à la décomposition de N₂O. Sur cet échantillon régénéré sous vide à 250° C, aucune adsorption n'est observée sous une pression d'oxygène de 55 mmHg. correspondant à la pression maximale d'oxygène enregistrée lors de décomposition de N₂O.

Le même échantillon a été remis sous vide et régénéré à 250° C. Le protoxyde a été ensuite introduit à la même température sous une pression de 170 mmHg. en présence d'un piège à carboglace. Une légère augmentation de poids a été observée. Elle peut être due soit à l'adsorption de N₂O, soit à l'adsorption de l'oxygène dissocié provenant de la décomposition des premières fractions de N₂O. L'adsorption du protoxyde d'azote paraît la plus probable et correspondrait à 0,96 cm³/g. La décomposition de N₂O a lieu

ensuite lentement sans aucune variation de poids du catalyseur. Si au cours de cette réaction, la température est élevée jusqu'à 260° C et ensuite jusqu'à 270° C, la décomposition se poursuit sans que le poids du catalyseur varie.

Le fait, que la réaction en présence du catalyseur régénéré, a lieu sans l'effet retardateur de l'oxygène formé ou de l'oxygène ajouté s'explique maintenant à la lumière des résultats précédents qui montrent qu'un tel catalyseur n'adsorbe presque pas d'oxygène. La vitesse de la réaction est alors proportionnelle à la concentration de N_2O adsorbé faiblement, donc à sa pression partielle, conduisant à une loi cinétique de premier ordre.

Quant au catalyseur frais, il peut chimisorber une grande quantité d'oxygène. Ainsi, au cours de la décomposition de N_2O en présence de ce catalyseur, l'oxygène s'adsorbe au fur et à mesure qu'il est formé, en occupant une fraction croissante des sites disponibles. La surface cesse d'être saturée par N_2O et la réaction est ralentie à mesure qu'elle se poursuit.

4 — ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les échanges électroniques qui peuvent avoir lieu entre le catalyseur et les gaz se traduisent par une variation de la conductivité électrique. L'étude de cette variation au cours du processus d'adsorption de l'oxygène ou de décomposition de N_2O apporte quelques lumières sur les mécanismes électroniques intervenant dans ces réactions.

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées dans une cellule décrite par ARGHIROPOULOS³⁴. La poudre d'oxyde de nickel est disposée entre des électrodes qui exercent sur elle une pression constante.

a) *Conductivité de NiO en présence de O_2 et N_2O .*

L'oxyde de nickel fraîchement préparé présente à 250° C sous vide, une conductivité de 3.10^{-10} ohm⁻¹, cm⁻¹. Cette conductivité croît brusquement jusqu'à 8.10^{-3} ohm⁻¹, cm⁻¹ dès l'établissement d'une pression de N_2O de quelques dizaines de mmHg. L'introduction d'oxygène dans les mêmes conditions provoque également une augmentation de la conductivité de 3.10^{-10} à 2.10^{-3} ohm⁻¹, cm⁻¹.

Un échantillon d'oxyde de nickel a été traité par l'oxygène pendant 24 heures environ à 250° C. L'oxygène a été ensuite évacué très rapidement sans que la surface fût désorbée. La conductivité est alors de $5,3.10^{-3}$ ohm⁻¹, cm⁻¹. L'introduction ultérieure de N_2O provoque une brusque augmentation de la conductivité qui croît jusqu'à 8 à 9.10^{-3} ohm⁻¹, cm⁻¹, montrant que l'adsorption de N_2O sur une surface contenant déjà de l'oxygène se produit avec échan-

ge électronique et apparition de trous positifs. Ce résultat semble apporter une confirmation des travaux de WAGNER et HAUFFE ¹² qui ont constaté que la conductivité de NiO en présence d'un mélange ($N_2O + O_2$) était plus élevée qu'en présence d'oxygène seul et en ont conclu que N_2O s'adsorbe en acceptant un électron de la surface selon l'équation (1).

b) *Variation de la conductivité de NiO pendant la décomposition de N_2O .*

La décomposition de N_2O en présence de NiO frais a été effectuée dans la cellule de mesure de la conductivité. Du fait de l'entassement de la poudre entre les électrodes et de la faible surface exté-

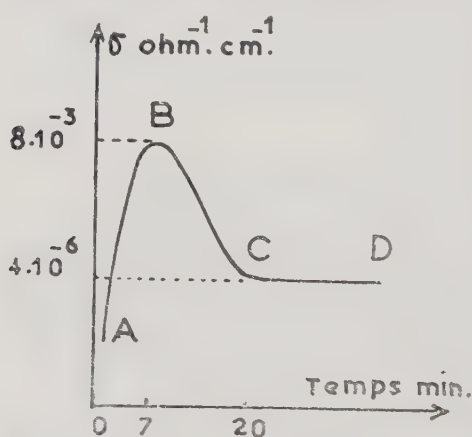
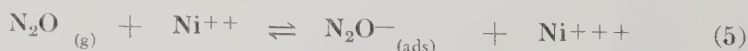


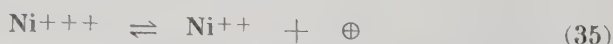
Fig. 13. — Variation de la conductivité électrique pendant la décomposition de N_2O en présence de NiO fraîchement préparé

rieure que présente le catalyseur au contact du réactif, la création est ralentie ce qui permet de suivre plus facilement, notamment au début de la décomposition, la variation de la conductivité. La pression initiale de N_2O est de 155 mmHg. et la température est maintenue à 250°C à un degré près. La figure 13 représente schématiquement le phénomène observé. La conductivité croît brusquement de $3 \cdot 10^{-10}$ à $8 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (portion AB) décroît ensuite jusqu'à $4 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (portion BC) et reste sensiblement constante (portion CD). La réaction est très lente puisque l'augmentation de pression est de 1 mmHg. au bout d'une trentaine de minutes.

Ce comportement conduit à supposer que dès l'introduction du réactif, celui-ci s'adsorbe selon l'équation

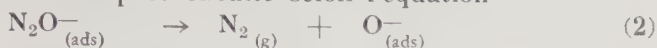


suivie de l'équilibre d'ionisation

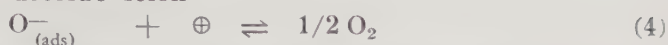


La branche AB correspondrait à l'établissement de ces deux équilibres, la conductivité augmentant avec la concentration des trous positifs.

N_2O^- adsorbé se décompose ensuite selon l'équation



Mais O^-_{ads} se désorbe selon

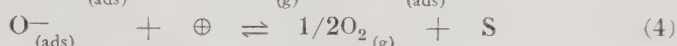
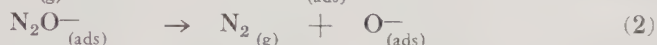


entraînant la disparition des trous positifs jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre. Cette étape correspondrait à la branche BC de la figure 13. La décomposition de N_2O se poursuit ensuite à conductivité constante.

C - Discussion des résultats

I — MECANISME REACTIONNEL.

Le mécanisme précédent est analogue à celui proposé par WINTER et peut être représenté par les trois équations rappelées ci-après :



Quand l'état stationnaire est atteint, le nombre total N des sites est donné par l'expression :

$$N = N_0 + [N_2O^-_{(ads)}] + [O^-_{(ads)}] \quad (36)$$

où N_0 est la concentration en sites libres, $[N_2O^-_{(ads)}]$ la concentration du premier complexe adsorbé et $[O^-_{(ads)}]$ la concentration du deuxième complexe adsorbé.

En exprimant les constantes d'équilibre des réactions (1) et (4) il résulte :

$$K_1 = \frac{[N_2O^-_{(ads)}]}{N_0 p_{N_2O}} \quad (37)$$

$$K_4 = \frac{[O^-_{(ads)}]}{N_0 p_{O_2}^{1/2}} \quad (38)$$

La vitesse de la réaction est déterminée par l'étape (2)

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_2 [N_2O^-_{(ads)}] \quad (39)$$

$[N_2O^-_{(ads)}]$ peut être exprimée à partir des équations (36), (37) et (38) en fonction des pressions partielles de N_2O et O_2 et du nombre total des sites N .

L'expression de la vitesse s'écrit alors :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k_2 K_1 N p_{N_2O}}{1 + K_1 p_{N_2O} + K_4 p_{O_2}^{1/2}} \quad (40)$$

A l'instant $t=0$, N_2O est fortement adsorbé alors que la pression d'oxygène est négligeable.

$$1 + K_4 p_{O_2} << K_1 p_{N_2O}$$

L'équation (40) devient

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_2 N = \text{cte.} \quad (41)$$

Elle explique l'ordre zéro au début de la réaction pour les résultats de la figure 4.

Lorsque la réaction se poursuit l'oxygène engendré est fortement adsorbé :

$$1 + K_1 p_{N_2O} << K_4 p_{O_2}^{1/2}$$

et l'équation (40) devient alors :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k_2 K_1 N p_{N_2O}}{K_4 p_{O_2}^{1/2}} \quad (42)$$

qui est identique à l'équation (9) observée expérimentalement par WINTER et par nous-mêmes avec :

$$k = \frac{k_2 K_1 N}{K_4} \quad (43)$$

Dans le cas des catalyseurs régénérés N_2O est faiblement adsorbé :

$$K_1 p_{N_2O} << 1 + K_4 p_{O_2}^{1/2}$$

et l'équation (40) s'écrit :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k_2 K_1 p_{N_2O}}{1 + K_4 p_{O_2}^{1/2}} \quad (44)$$

deux hypothèses sont alors possibles :

1) L'adsorption d'oxygène est faible sur les sites qui adsorbent également N_2O de sorte que $K_4 p_{O_2}^{1/2} << 1$ et la réaction est du premier ordre

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_2 K_1 N p_{N_2O} \quad (45)$$

2°) L'adsorption d'oxygène a lieu sur d'autres types de sites que ceux qui adsorbent N_2O et de ce fait ne dépend plus de p_{O_2} .

C'est la première hypothèse qui doit être retenue car l'étude de la chimisorption par un oxyde régénéré après réaction a montré que l'adsorption d'oxygène n'est plus détectable.

Le mécanisme précédent semble expliquer tous les résultats obtenus. Les autres mécanismes proposés par différents auteurs^{6,7,9} sont également basés sur les équations réactionnelles (1), (2), (3), et (4). Quatre mécanismes sont possibles en considérant successivement l'une de ces réactions comme l'étape la plus lente déterminant la vitesse globale.

1°) L'adsorption du protoxyde d'azote [équation (1)] est l'étape la plus lente^{6,9}. Un calcul cinétique analogue au précédent conduit à l'expression suivante de la vitesse de la réaction :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b p_{O_2}^{1/2} + b' p_{N_2} p_{O_2}^{1/2}} \quad (46)$$

Ce mécanisme implique que la réaction (2) soit équilibrée et que p_{N_2} intervienne, ce qui n'a été signalé par aucun auteur.

Si la réaction (2) est plus rapide que (1), il en résulte la réaction



L'expression de la vitesse devient alors

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b p_{O_2}^{1/2}} \quad (13)$$

Il est possible de retrouver à partir de l'équation (13) les expressions (9) et (34) mais il est admis dans ce raisonnement que l'équilibre d'adsorption de N_2O n'est pas réalisé ce qui est contraire à nos observations.

2°) La réaction (2) détermine la vitesse de la décomposition⁷. C'est le mécanisme envisagé pour expliquer nos résultats.

3°) La réaction (3) est l'étape la plus lente⁹. Il faut admettre dans ce cas que la surface est saturée d'oxygène, et le calcul aboutit à une loi du premier ordre :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k p_{N_2O} \quad (24)$$

où l'effet inhibiteur de l'oxygène n'intervient pas. Si ce mécanisme est en accord avec les résultats relatifs aux catalyseurs régénérés,

il n'est pas valable dans le cas des catalyseurs fraîchement préparés. Mais il est en accord avec la théorie de la « couche limite » de HAUFFE ⁶, car il explique l'augmentation de l'activité du catalyseur avec la concentration en trous positifs, observée par cet auteur.

4°) La réaction (4) peut être envisagée comme l'étape la plus lente. Le calcul cinétique donne alors une expression compliquée

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}^2 - k' p_{N_2} p_{O_2}}{(p_{N_2} + b p_{N_2} p_{N_2O} + b' p_{N_2O})^2} \quad (48)$$

qui n'est confirmée par aucun auteur.

2 — ENERGIE D'ACTIVATION.

L'énergie apparente d'activation a été déterminée à partir des valeurs de la constante de vitesse indiquées dans le tableau III. Or cette constante de vitesse contient les constantes k_2 , K_1 et K_4 :

$$k = \frac{k_2 K_1 N}{K_4} \quad (43)$$

K_1 est la constante d'équilibre de (1) et K_4 la constante d'équilibre de (4) concernant la recombinaison de l'oxygène atomique.

Par conséquent l'énergie apparente d'activation est égale à l'énergie d'activation réelle, diminuée de la chaleur d'adsorption du protoxyde d'azote et augmentée de la chaleur d'adsorption de l'oxygène. D'où l'expression suivante

$$E_a = E - Q + \frac{Q'}{2} \quad (49)$$

E étant l'énergie d'activation vraie, Q la chaleur d'adsorption du protoxyde d'azote et Q' la chaleur d'adsorption de l'oxygène pour laquelle le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait que la constante K_4 est relative à $\frac{1}{2} O_2$.

La valeur de E peut être assimilée avec une bonne approximation à l'énergie d'activation du début de la réaction puisque d'après (41) la vitesse est constante est égale à $k_2 N$.

En remplaçant E_a et E par leurs valeurs respectives, 25 et 18 kcal/mole, l'équation (49) donne alors

$$\frac{Q'}{2} - Q = 7 \text{ Kcal/mole} \quad (50)$$

valeur qu'il n'est pas possible de vérifier, car aux températures considérées Q et Q' ne sont pas connues. Cependant l'ordre de

grandeur paraît raisonnable s'il est tenu compte du fait que l'oxygène s'adsorbe plus fortement que N_2O qu'il déplace au fur et à mesure de sa formation.

Pour les résultats de la figure 7, le facteur préexponentiel calculé à partir de l'équation d'Arrhénius a pour valeur

$$A = 10^9 \text{ min.}^{1/2} \text{ min.}^{-1}$$

Le facteur de fréquence relatif à la vitesse initiale, calculée à partir des résultats de la figure 8 est

$$A_0 = 6 \cdot 10^7 \text{ min.}^{-1}$$

Les valeurs E et A_0 peuvent être confrontées avec celles relatives à la réaction homogène qui sont ³⁵

$$E' = 60 \text{ kcal/mole}$$

$$A' = 6 \cdot 10^{14} \text{ min.}^{-1}$$

Pour pouvoir comparer A_0 à A' , il faut ramener le premier à la surface de la masse de catalyseur contenue dans 1 cm^3 .

Connaissant la surface spécifique de NiO ($105 \text{ m}^2/\text{g}$) et le poids spécifique ($7,5 \text{ g/cm}^3$) la valeur de A_0 devient

$$A'_0 = 2 \cdot 10^9 \text{ min.}^{-1}$$

Il apparaît que, si le catalyseur a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation, il fait diminuer également le facteur de fréquence. Il existe donc, un effet de compensation qui sera étudié ultérieurement.

La théorie de l'état de transition ou de la vitesse absolue permet de lier le facteur de fréquence à la variation d'entropie selon la relation

$$A = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} \quad (51)$$

où k est la constante de Boltzmann et h la constante de Planck. Le calcul donne pour $T = 523^\circ \text{ K}$ avec $\frac{k}{h} = 2,08 \cdot 10^{10} \text{ degré}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\Delta S = -25 \text{ cal/ mole/ degré}$$

La valeur correspondante pour la réaction homogène qui a lieu à 880° K est de

$$\Delta S = -5,8 \text{ cal/ mole/ degré}$$

Une diminution plus forte d'entropie accompagnant le passage de l'état initial gazeux à l'état activé est tout à fait logique pour une réaction hétérogène où l'adsorption du réactif par le catalyseur lui fait perdre au moins un, sinon deux ou trois degrés de liberté de translation.

3 — CONCLUSIONS.

Il ressort de cette discussion, qu'un seul mécanisme réactionnel peut expliquer d'une manière satisfaisante tous les résultats expérimentaux décrits dans cette partie du travail. La désorption de l'oxygène ne peut pas être considérée comme l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel comme le laisse prévoir la théorie de la « couche limite » de HAUFFE. Cependant l'influence de l'oxygène sur la vitesse de réaction est indéniable. A ce stade de notre étude, son action n'est pas encore suffisamment éclaircie et nécessite un examen plus approfondi qui fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Influence du mode de préparation du catalyseur

A - Traitement par l'oxygène du catalyseur fraîchement préparé

Plusieurs auteurs ^{36, 37, 38} ont observé, pour divers catalyseurs, que l'oxygène formé au cours de la décomposition de N_2O , inhibe la réaction davantage que l'oxygène gazeux ajouté. Mais, en ce qui concerne l'oxyde de nickel, WINTER ⁷ n'a trouvé aucune différence entre l'action de ces deux espèces d'oxygène. Nos expériences sur les catalyseurs régénérés ont montré que l'oxygène ne joue aucun rôle dans la cinétique de la réaction. Par contre, le catalyseur fraîchement préparé est très sensible à l'action de l'oxygène formé qui inhibe la décomposition de N_2O .

Afin d'étudier l'influence de l'oxygène sur l'oxyde de nickel frais, nous avons fait subir à celui-ci un traitement préalable dans l'oxygène. Comme la désorption de ce gaz est très lente, il est aisé d'effectuer la réaction sur une surface contenant de l'oxygène adsorbé au préalable.

1 — TRAITEMENT PENDANT UN TEMPS COURT.

L'oxyde de nickel fraîchement préparé est mis en présence d'oxygène sous 13 mmHg., pendant 20 à 30 secondes à 250° C. Le gaz est ensuite évacué rapidement (en moins de 5 minutes) et la réaction est effectuée de la manière habituelle. L'effet inhibiteur de l'oxygène est observé selon la même relation que celle trouvée pour l'oxyde frais (figure 14).

Une deuxième réaction, effectuée en présence du catalyseur régénéré par traitement sous vide à 250° C pendant 16 heures, suit

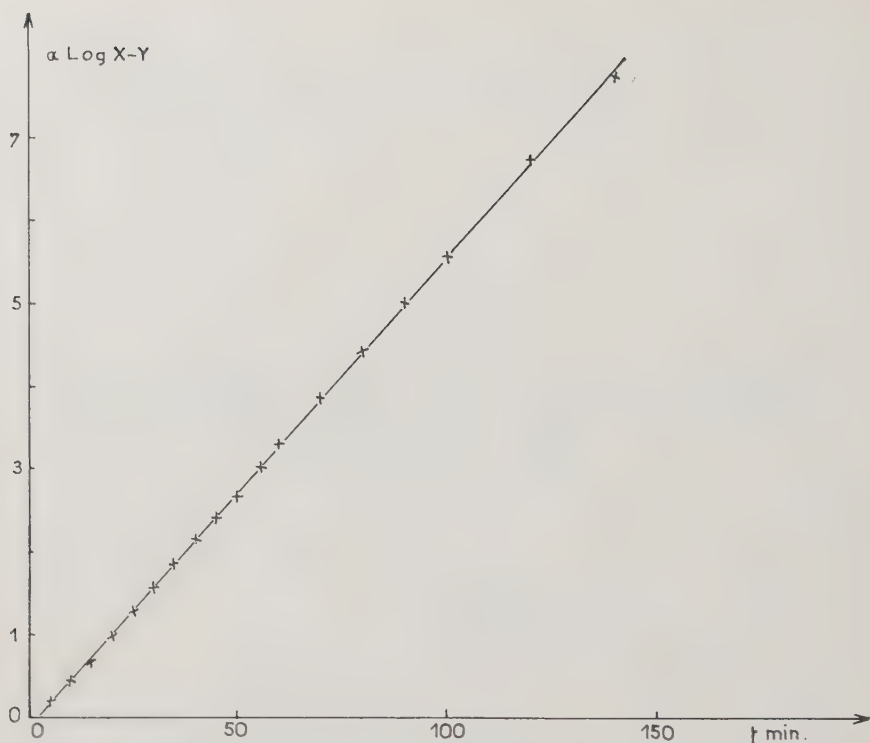


Fig. 14. — Transformée linéaire de l'équation (9)
pour la réaction en présence de NiO
traité au préalable par l'oxygène pendant un temps court

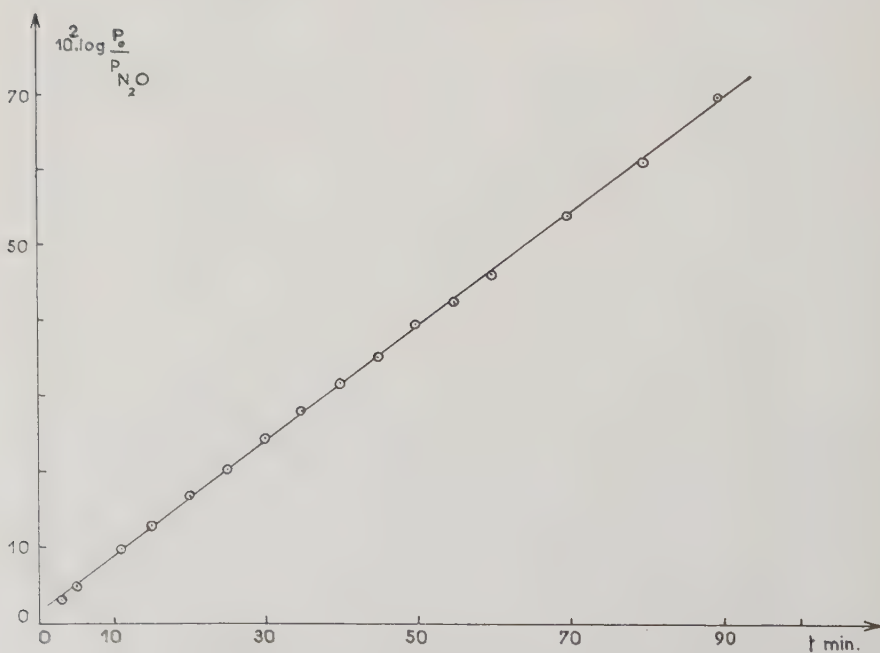


Fig. 15. — Transformée linéaire selon la loi du premier ordre
pour la réaction en présence de NiO traité au préalable par l'oxygène
pendant un temps court et régénéré après une première réaction

l'ordre 1 (figure 15) tout comme pour le catalyseur régénéré étudié au chapitre précédent.

Il en résulte que le temps de contact de l'oxygène avec le catalyseur n'est pas suffisant pour entraîner une modification importante du solide bien que l'adsorption de l'oxygène soit très rapide. Cependant, la comparaison des figures 14 et 3 montre que le traitement a entraîné une augmentation de l'activité, probablement du fait de la diminution de l'effet inhibiteur de l'oxygène engendré qui doit s'adsorber plus faiblement.

2 — TRAITEMENT PROLONGE.

L'oxyde de nickel frais est mis en présence d'oxygène pendant 250 minutes à 250° C. La durée de ce traitement correspond à celle de la réaction de décomposition du protoxyde d'azote. L'oxygène est ensuite évacué très rapidement (en moins de 5 minutes). La surface reste cependant couverte de ce gaz comme l'a montré l'étude de la chimisorption.

a — Résultats expérimentaux.

Deux échantillons I et II ont été ainsi traités respectivement sous des pressions d'oxygène de 15 à 18 mm Hg. Les équations cinétiques trouvées précédemment ne s'appliquent plus, mais un autre effet inhibiteur de l'oxygène se manifeste. Deux types d'équations sont vérifiées simultanément par les résultats expérimentaux

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b p_{O_2}^{1/2}} \quad (13)$$

qui donne par intégration

$$kt = \text{Log} \frac{P_o}{p_{N_2O}} + b \left[\frac{P_o^{1/2}}{\sqrt{2}} \text{Log} \frac{P_o^{1/2} + \sqrt{2(P-P_o)^{1/2}}}{P_o^{1/2} - \sqrt{2(P-P_o)^{1/2}}} - 2(P-P_o)^{1/2} \right]$$

qui s'écrit pour plus de commodité

$$kt = \text{Log} \frac{P_o}{p_{N_2O}} + b X \quad (53)$$

Cette relation s'applique pour $b = 0,1$ comme le montre la figure 16 où les droites 1 et 2 sont relatives aux échantillons I et II.

$$2^\circ) \quad -\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b' p_{O_2}} \quad (54)$$

qui donne par intégration

$$kt = \left(1 + \frac{b'}{2} P_o\right) \text{Log} \frac{P_o}{p_{N_2O}} - b(P-P_o) \quad (55)$$

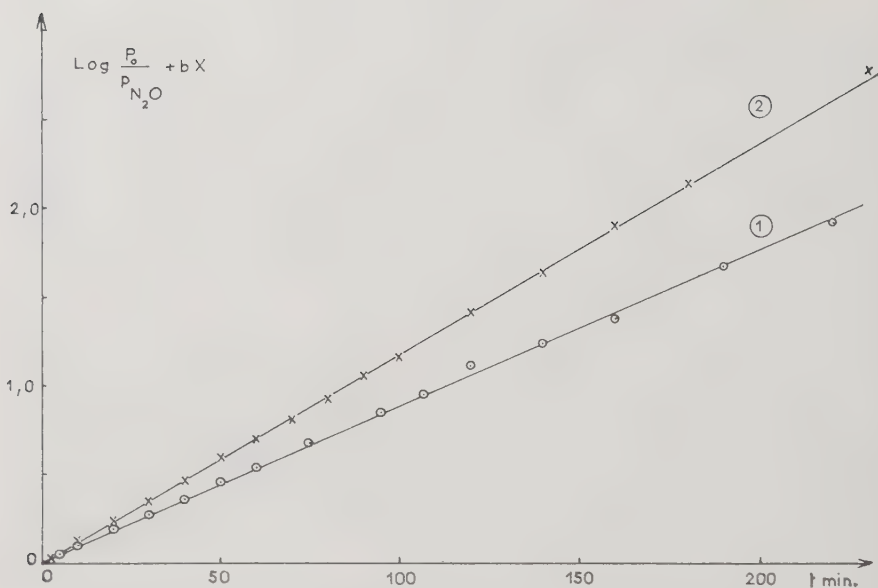


Fig. 16. — Transformée linéaire de l'équation (13) pour la réaction en présence de 2 échantillons de NiO traités au préalable par l'oxygène pendant 250 minutes

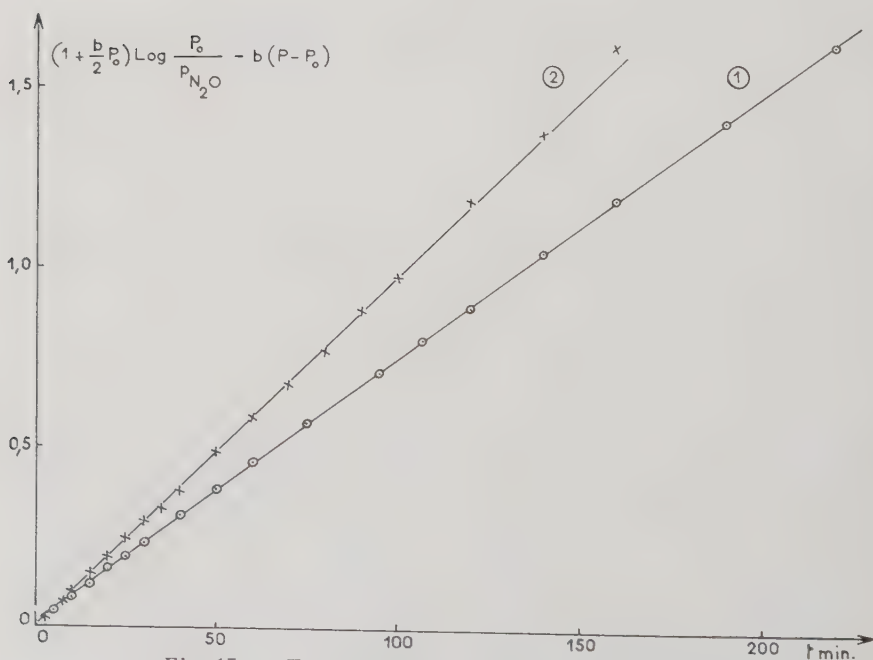


Fig. 17. — Transformée linéaire de l'équation (54) pour la réaction en présence de 2 échantillons de NiO traités au préalable par l'oxygène pendant 250 minutes

Cette relation est vérifiée pour $b' = 0,1$ comme le montre la figure 17 où les droites 1 et 2 correspondent aux échantillons I et II.

b — Discussion des résultats.

L'équation (54) fait intervenir la pression d'oxygène à la puissance 1 et non plus $1/2$, ce qui revient à admettre que l'oxygène est adsorbé sous forme moléculaire.

Des travaux antérieurs²² sur la décomposition de N_2O en présence de In_2O_3 , CdO , $CuO-Al_2O_3$ ont montré que la cinétique de la réaction suit l'équation (54).

L'oxygène moléculaire adsorbé pourrait se trouver à la surface soit sous forme neutre $O_{2\text{ ads}}$, soit sous forme $O_2^- \text{ ads}$. Mais la formation d'une molécule d'oxygène adsorbée ne saurait s'expliquer par les mécanismes déjà envisagés. Le complexe $N_2O_{\text{ ads}}$ ne peut donner, en se décomposant, que de l'oxygène atomique adsorbé, à moins d'admettre un mécanisme bimoléculaire qui serait en contradiction avec les résultats expérimentaux.

D'autre part, il est peu probable que l'oxygène puisse s'adsorber sans dissociation aux températures utilisées pour effectuer la réaction. Cependant, un mécanisme impliquant la formation de O_2^- et de O^- et faisant intervenir $p_{O_2}^{1/2}$ sera envisagé plus loin.

L'équation (54) doit donc être rejetée au profit de l'équation (13) plus probable. En effet, dans l'analyse de l'équation générale de vitesse (40), le cas de l'oxygène modérément adsorbé n'a pas été envisagé. Pour l'oxyde de nickel traité dans l'oxygène, il est logique d'admettre que N_2O est faiblement adsorbé pour écrire l'équation (44)

$$\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k_2 K_1 N p_{N_2O}}{1 + K_4 p_{O_2}^{1/2}} \quad (44)$$

mais au lieu de supposer qu'à la limite, l'oxygène s'adsorbe fortement ou ne s'adsorbe pas du tout, il est possible de considérer le cas intermédiaire. Les mesures de chimisorption, déjà signalées, confirment cette hypothèse en montrant que l'oxyde de nickel régénéré après traitement par l'oxygène, chimisorbe 5 fois moins d'oxygène que l'oxyde frais. En admettant ceci, l'équation (44) dérivée de l'équation générale, est identique à l'équation (13) vérifiée par les résultats expérimentaux.

Mais le fait que deux équations différentes, dont une peut être retenue, traduisent les résultats expérimentaux, laisse supposer que dans le cas d'une adsorption modérée d'oxygène, les termes de correction dus à $b p_{O_2}$ et $b p_{O_2}^{1/2}$ sont du même ordre de grandeur.

Ceci rejoint une idée de GERMAIN ³⁹ qui pense que, dans un domaine restreint de variation de pression, la précision des mesures ne permet pas de distinguer entre p_{O_2} et $P_{O_2}^{1/2}$.

3 — ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

a — Variation de la conductivité en présence d'oxygène.

Afin d'approfondir l'action de l'oxygène sur l'oxyde de nickel et de préciser la nature de l'oxygène adsorbé, la conductivité électrique de NiO a été étudiée à 250° C en présence d'une pression croissante d'oxygène.

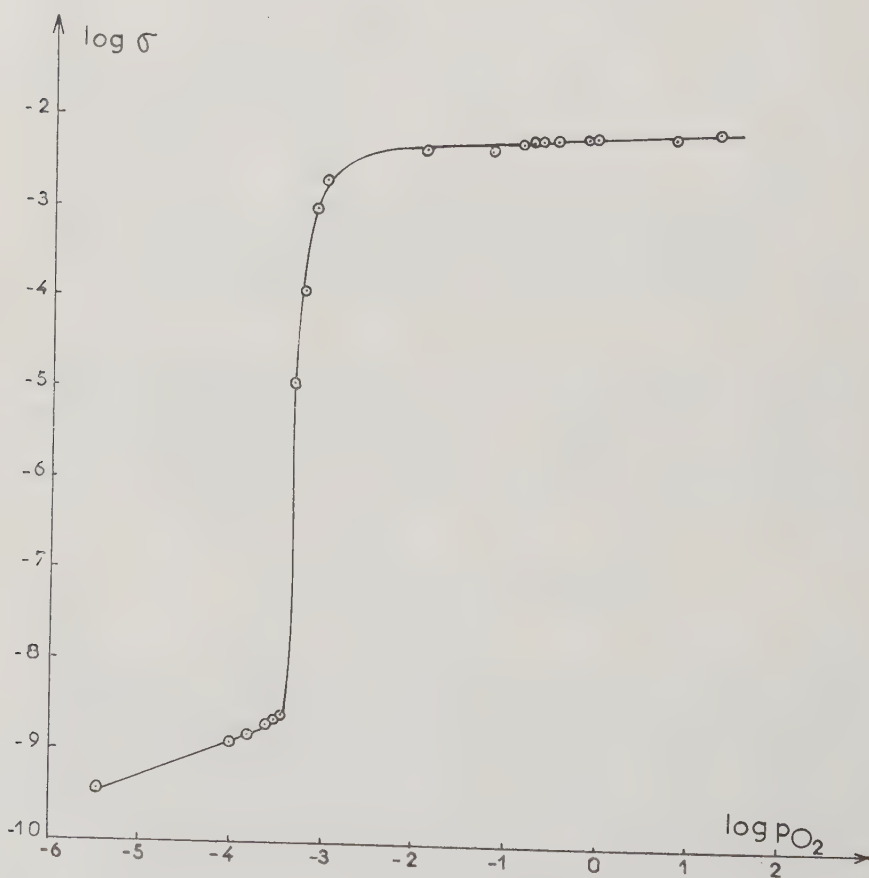


Fig. 18. — Variation de conductivité électrique de NiO avec la pression d'oxygène

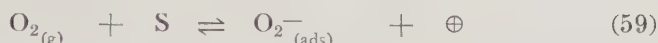
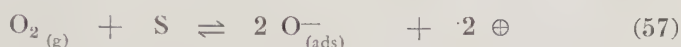
L'oxygène est introduit en faibles quantités et les mesures de la conductivité électrique et de la pression d'oxygène sont faites une fois l'équilibre atteint. La figure 18 représente le logarithme

de la conductivité en fonction du logarithme de la pression d'oxygène. Cette courbe a été tracée dans l'espoir de trouver une droite dont l'équation permettrait de reconnaître la forme de l'oxygène adsorbé (40).

La conductivité en fonction de la pression d'oxygène s'exprime, en général, par l'équation (40) :

$$\sigma = \alpha P_{O_2}^n \quad (56)$$

Par ailleurs, n peut être déterminé par l'application de la loi d'action de masse aux différents équilibres théoriquement possibles de chimisorption d'oxygène sur NiO.



Il en résulte que la concentration en trous positifs, donc la conductivité, est proportionnelle à $P_{O_2}^n$.

Or, il apparaît d'après la courbe de la figure 18 que la conductivité de l'oxyde de nickel, après une variation linéaire de pente 1/2, croît brusquement pour atteindre une valeur sensiblement constante pour une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-2} mmHg. Comme la conductivité varie ensuite très peu avec la pression d'oxygène, aucun des équilibres précédents ne peut être envisagé. Les valeurs de n , pour les trois équilibres (57), (58) et (59) sont respectivement 1/2, 1/4 et 1.

L'application de la loi d'action de masse exige que le phénomène soit équilibré. Or, après désorption sous vide poussé la conductivité de l'oxyde reste élevée ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'adsorption d'oxygène est donc, pour une bonne part, irréversible et la loi d'action de masse ne s'applique pas.

b — Variation de la conductivité au cours de la réaction en présence d'un oxyde traité au préalable dans l'oxygène.

Un échantillon d'oxyde de nickel frais a été traité à 250°C par l'oxygène sous 27 mmHg., pendant plusieurs heures, il accuse alors une conductivité électrique de $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'oxygène est rapidement évacué et le piège à azote liquide est remplacé

par un piège à carboglace. Une très légère diminution de la conductivité jusqu'à $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, est observée.

Le protoxyde d'azote est alors introduit sous une pression de 140 mmHg. Une brusque augmentation de la conductivité qui croît de $5,3$ à $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est alors enregistrée. La conductivité reste ensuite constante pendant la décomposition de

N_2O . La figure 19 schématise le phénomène observé.

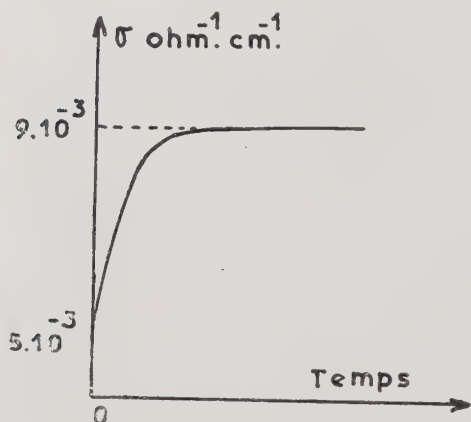


Fig. 19. — Variation de la conductivité électrique de NiO recouvert d'oxygène, pendant la décomposition de N_2O

Il en résulte qu'en présence de NiO conservant de l'oxygène adsorbé au préalable, la décomposition de N_2O s'effectue à conductivité constante, donc sans variation de la concentration en trous positifs. Ce résultat est comparable à celui enregistré pour le catalyseur non traité par l'oxygène (figure 13) avec la différence qu'une diminution de la conductivité avant l'établissement du palier horizontal.

n'est pas observée. Cette décroissance de la conductivité dans le cas de la figure 13 a été attribuée à la désorption d'oxygène. Dans le cas de la figure 19 la surface est recouverte d'oxygène dès le départ et il est donc logique de ne pas observer une diminution de la conductivité qui ne pourrait résulter que de la désorption de l'oxygène.

Il faut noter, cependant, une différence de comportement des deux catalyseurs au cours de la réaction. Pour l'oxyde frais la conductivité, correspondant au palier de la figure 13 est d'environ $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, tandis que pour l'oxyde frais traité par l'oxygène elle est d'environ $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (figure 19). Cette différence se traduit également par deux équations cinétiques distinctes. La réaction en présence d'oxyde frais suit l'équation (9) alors que celle en présence d'oxyde traité au préalable par l'oxygène suit l'équation (13).

Ce fait nous conduit à supposer l'existence d'un mécanisme, différent de celui qui a été envisagé antérieurement, pour une réaction qui s'effectue maintenant sur une surface déjà couverte d'oxygène.

4 — MECANISME DE LA REACTION SUR UNE SURFACE RECOUVERTE D'OXYGENE.

AMPHLETT¹⁹, STONE et Coll.¹⁸ ont remarqué en étudiant la décomposition de N₂O en présence de certains oxydes dont la surface était recouverte d'oxygène que la réaction pouvait avoir lieu selon l'équation (3) qui était alors l'étape la plus lente. Un tel mécanisme a déjà été discuté (page 47) et il ne peut pas être pris en considération dans notre cas, car il suppose une loi cinétique du premier ordre.

Par contre le mécanisme proposé par STONE¹⁸ pour la décomposition de N₂O en présence de Cu₂O peut être envisagé. Il implique la formation de O₂⁻ selon les équations



La réaction (60) est supposée la plus lente. Elle se fait sans variation de conductivité, ce qui est en accord avec les résultats de la figure 19. La vitesse de la réaction s'écrit

$$-\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_p p_{\text{N}_2\text{O}} [\text{O}_{(ads)}^-] \quad (64)$$

Soit K₆₁ la constante d'équilibre de la réaction (61)

$$K_{61} = \frac{[\text{O}_{(ads)}^-] p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_{2(ads)}^-]} \quad (63)$$

[O_{ads}⁻] et [O_{2-ads}⁻] étant les concentrations en individualité adsorbées.

La surface est couverte d'oxygène adsorbé dès le départ. Au cours de la réaction les sites d'adsorption sont occupés par O⁻ et O₂⁻ de telle sorte que le nombre total N des sites est :

$$N = [\text{O}_{(ads)}^-] + [\text{O}_{2(ads)}^-] \quad (64)$$

[O_{ads}⁻] s'exprime en fonction de la pression partielle d'oxygène d'après (63) et (64) selon l'équation :

$$[\text{O}_{(ads)}^-] = \frac{N}{1 + 1/K_{61} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (65)$$

L'expression (62) s'écrit par conséquent

$$-\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k N p_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + 1/K_{61} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (65)$$

équation identique à (13) avec $b = 1/K_{61}$, vérifiée expérimentalement sur la figure 16.

Or le catalyseur frais doit également adsorber les ions O^- au cours des premiers instants de la réaction, et pourtant son comportement cinétique est différent. Ce fait laisse supposer que l'oxygène formé au cours de la réaction intervient différemment de l'oxygène adsorbé préalablement à la réaction. La différence résiderait dans l'aptitude à la formation de O_2^- selon l'équation (60). Celle-ci reste, cependant, hypothétique et il n'est pas possible de la confirmer expérimentalement par des mesures complémentaires.

Conclusion

L'étude de l'action de l'oxygène sur le catalyseur frais et de son influence sur la cinétique de la réaction s'est avérée très complexe. Elle apporte cependant la confirmation que l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel ne peut pas être la désorption de l'oxygène selon l'équation (3). Elle montre d'autre part que l'oxygène engendré par la réaction a une action différente sur le catalyseur frais, de celle de l'oxygène gazeux. Il modifie la surface de telle façon qu'après régénération, elle n'adsorbe plus l'oxygène au cours de la réaction.

B - Influence de la température de préparation du catalyseur

L'oxyde de nickel élaboré par décomposition de l'hydroxyde à $200^\circ C$ sous vide a été largement étudié pour d'autres réactions^{31, 41, 42} mais il est peu actif dans la décomposition de N_2O . Aussi les propriétés de cet oxyde ne peuvent être prises en considération dans le cadre de notre travail qu'avec circonspection. L'oxyde élaboré à température plus élevée ($250^\circ C$) que nous avons utilisé, a une structure cristalline qui n'a pu être précisée. L'hypothèse de la formation d'une faible quantité de nickel métallique a été confirmée^{41 42}. Du reste, la coloration plus foncée que celle de l'oxyde préparé à $200^\circ C$ laissait soupçonner cette formation.

Cependant le nickel métallique contenu dans l'oxyde, ne semble pas exercer une influence fondamentale sur la cinétique de la réaction. En effet, outre le fait qu'il existe en quantité très faible, les premières quantités d'oxygène formées au cours de la décomposition de N_2O , ainsi que le traitement rapide de l'échantillon dans l'oxygène, doivent oxyder complètement ce nickel très avide d'oxygène. L'étude cinétique de la réaction a montré que la même loi cinétique est observée dans les cas de l'oxyde fraîchement préparé et de l'oxyde traité par l'oxygène pendant un temps court.

Afin d'étudier l'influence de la température de préparation de l'oxyde de nickel, nous avons utilisé deux échantillons préparés de la façon suivante :

— Echantillon III — L'hydroxyde de nickel est dissocié à 200° C sous vide poussé pendant 16 heures puis préalablement à la réaction, il est porté à 250° C pendant 30 minutes environ.

— Echantillon IV — L'hydroxyde de nickel est dissocié à 200° C sous vide poussé pendant 16 heures, puis il est porté à 300° C pendant une heure environ, avant la réaction.

1 — REACTION EN PRESENCE DE CATALYSEURS FRAICHEMENT PREPARES.

a — Echantillon III — Réaction à 250° C

La décomposition de N_2O en présence de l'échantillon III est très lente, le taux de 50 % n'est atteint qu'au bout de 5 heures contre 1 heure environ pour le catalyseur préparé directement à 250° C. L'équation cinétique (9) est vérifiée comme le montre la figure 20.

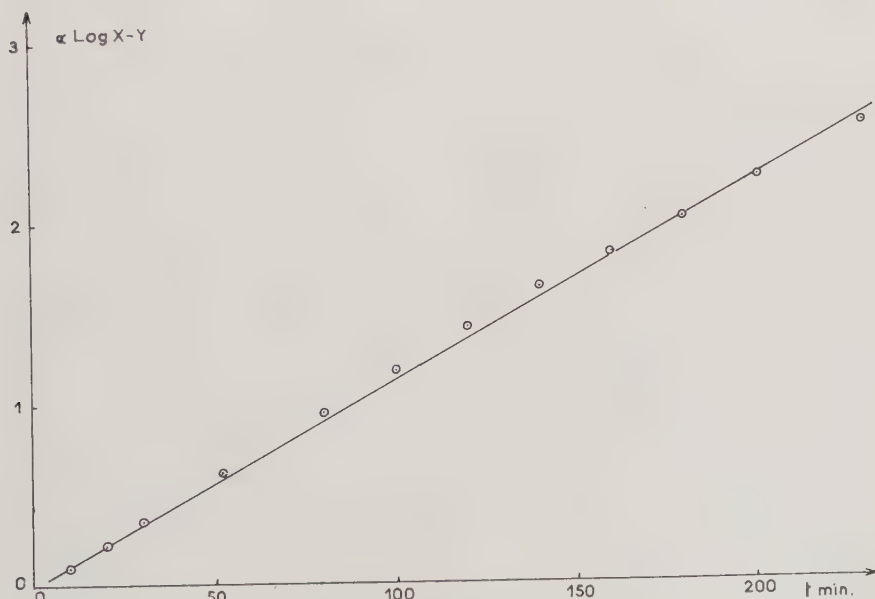


Fig. 20. — Transformée linéaire de l'équation (9) pour la réaction en présence de NiO préparé à 200° C et chauffé rapidement à 250° C

b — Echantillon IV — Réaction à 300° C

L'échantillon IV présente une activité appréciable mais inférieure à celle du catalyseur préparé directement à 300° C. Le temps de demi-réaction est de 35 minutes contre 10 minutes pour ce dernier. L'équation cinétique (9) est également vérifiée comme le montre la figure 21.

Il résulte donc qu'une activation du catalyseur a lieu quand l'oxyde de nickel est soumis à un chauffage prolongé sous vide à des températures croissantes comprises entre 200 et 300° C.

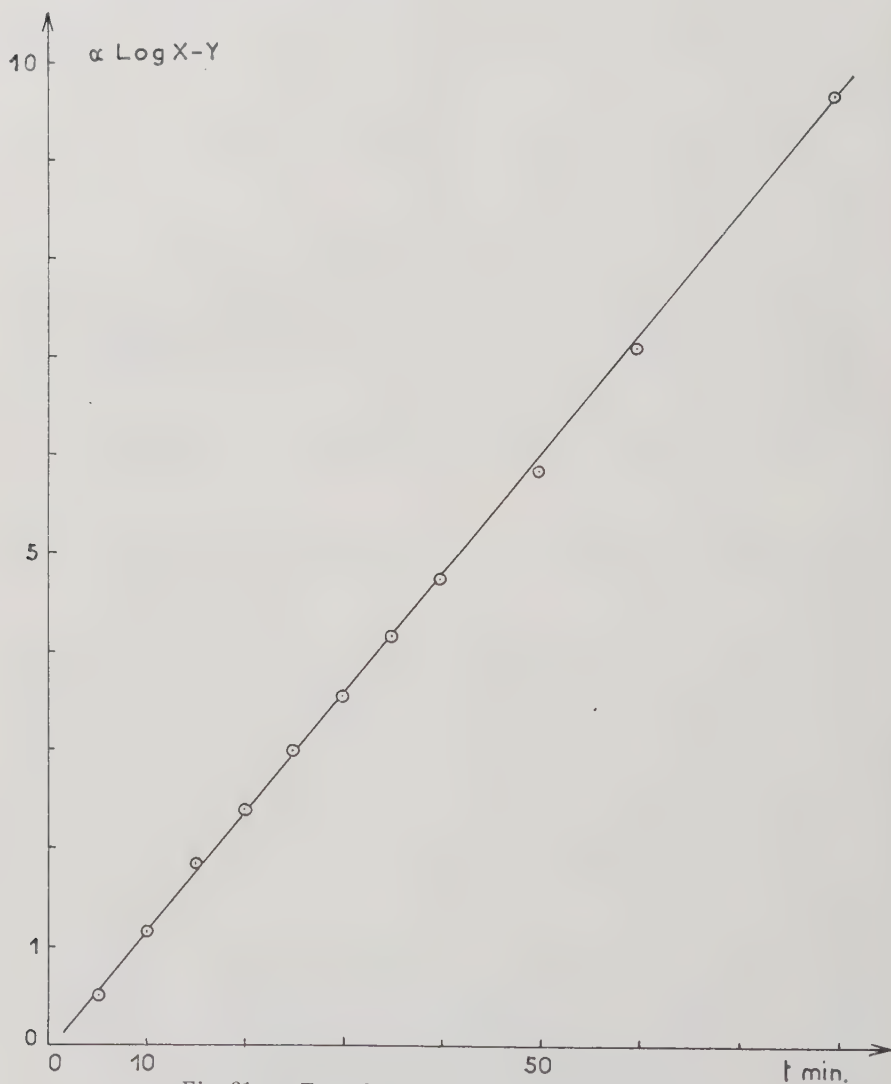


Fig. 21. — Transformée linéaire de l'équation (9) pour la réaction en présence de NiO préparé à 200° C et chauffé rapidement à 300° C

2 - - REACTION EN PRESENCE DE CATALYSEURS REGENERES.

a — *Echantillon III*

Des réactions ont été effectuées à différentes températures sur cet échantillon régénéré chaque fois à 200° C puis porté à la tem-

pérature de la réaction en un temps allant de 30 à 60 minutes. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V où figurent également les constantes de l'équation (13) qui traduit tous les résultats expérimentaux (figure 22).

Tableau V

Echantillon III	$P_0 \text{ N}_2\text{O}$ mmHg.	T °C	b $\text{mm}^{-1/2}$	$10^2 \cdot k$ min^{-1}
Régénéré 1 fois	144	250	0,3	1,8
Régénéré 3 fois	138	265	0,1	1,5
Régénéré 4 fois	142	280	0,1	2,4
Régénéré 5 fois	145	295	0,2	3,2
Régénéré 6 fois	150	305	0,3	3,8

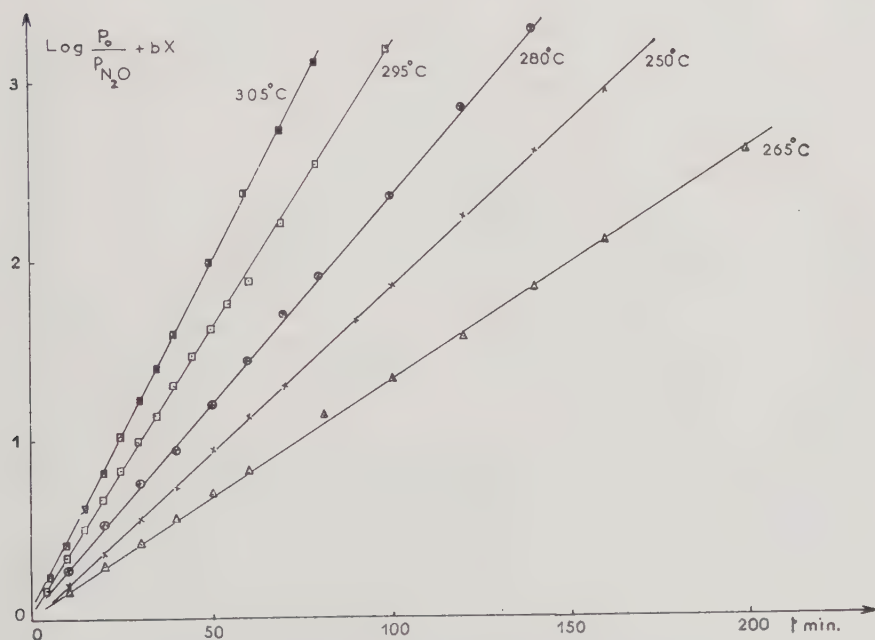


Fig. 22. — Transformées linéaires de l'équation (13) pour la réaction en présence de NiO régénéré à 200° C et chauffé rapidement à la température réactionnelle

b — Echantillon IV

Des réactions ont été également effectuées à des températures différentes sur l'échantillon IV régénéré chaque fois à 200° C puis porté à la température réactionnelle pendant 1 heure environ.

L'équation (13) est vérifiée pour tous les cas envisagés (figure 23). Les résultats sont résumés dans le tableau VI.

Tableau VI

Echantillon IV	P ₀ N ₂ O mmHg.	T °C	b mm ⁻¹	10 ³ . k min ⁻¹
Régénéré 2 fois	116	300	0,1	5,6
Régénéré 3 fois	130	320	0,1	9
Régénéré 4 fois	122	320	0,1	8
Régénéré 5 fois	147	320	0,1	3,8

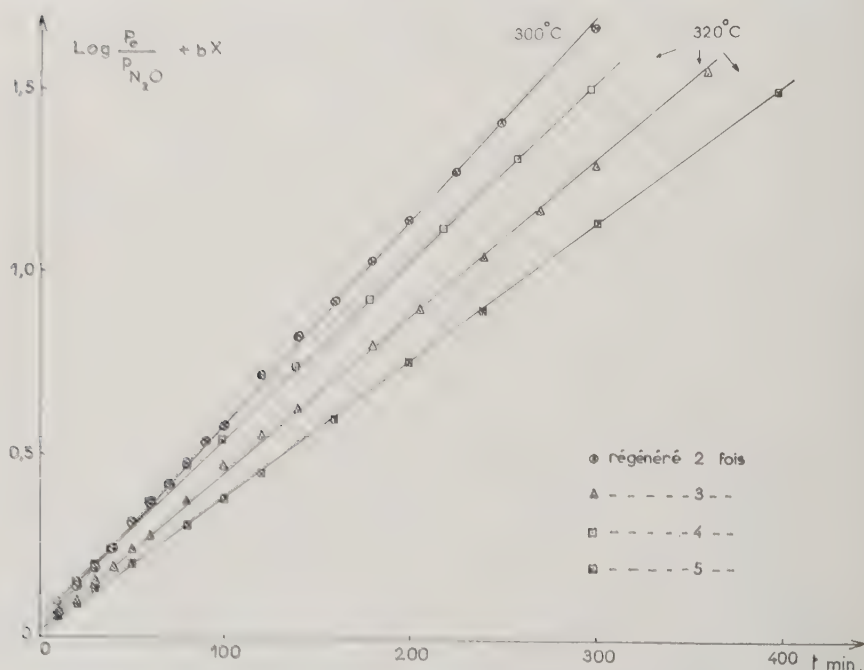


Fig. 23. — Transformées linéaires de l'équation (13) pour la réaction en présence de NiO régénéré à 200° C et chauffé rapidement à la température réactionnelle

c — Discussion des résultats.

Les catalyseurs régénérés se comportent comme les catalyseurs frais traités longtemps dans l'oxygène. Dans les deux cas, il semble donc que la surface du catalyseur soit couverte d'ions O⁻ mais non saturée, puisque l'oxygène doit s'adsorber modérément au cours de la réaction. La préparation du catalyseur et sa régénéra-

tion à 200° C, puis le chauffage rapide à 250° C ou 300° C ne sont pas suffisants pour modifier le catalyseur comme une préparation ou une régénération directe à 250° C.

Il apparaît, en outre, d'après les résultats relatifs à l'échantillon III régénéré, qu'il est possible d'appliquer l'équation (13) en même temps que l'équation (54) comme le montre la figure 24. Ce fait est en relation avec les observations formulées antérieurement. L'imprécision des mesures ne permet pas de distinguer la puissance à laquelle est portée la pression d'oxygène dans le démoninateur de l'équation cinétique.

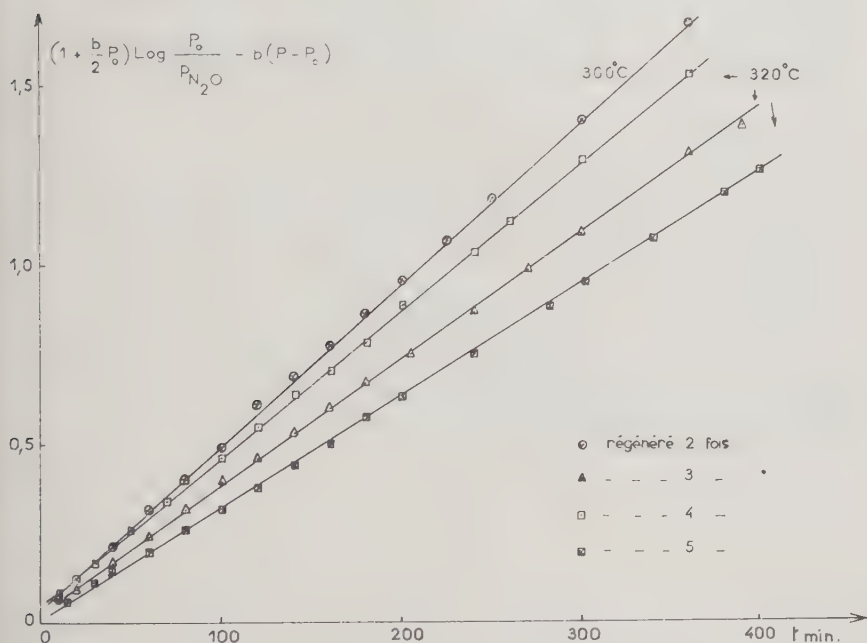


Fig. 24. — Transformées linéaires de l'équation (54) pour la réaction en présence de NiO régénéré à 200° C et chauffé rapidement à la température réactionnelle

3 — CONCLUSIONS.

La comparaison entre le catalyseur préparé directement à 250° C, appelé A, et celui élaboré à 250° C ou au delà, appelé B, amène les constatations suivantes :

— Le catalyseur B est moins actif que A, mais le chauffage de B à 250° C et au delà, sous vide, accroît son activité.

— La valeur de la surface spécifique ne semble pas jouer un rôle déterminant dans l'activité catalytique. En effet, les modifications de la surface sont faibles et ne correspondent pas aux

différences d'activité observées. Les valeurs des surfaces spécifiques sont comprises entre $105 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur élaboré à 250°C et $120 \text{ m}^2/\text{g}$ pour celui élaboré à 200°C .

— Il est significatif que le domaine des températures d'activation du catalyseur soit compris entre 200 et 250°C , zone qui comprend le point de Néel de l'oxyde de nickel qui se trouve aux environs de 240°C ⁴³. Au-dessous de cette température l'oxyde de nickel présente une structure rhomboédrique due à une légère distorsion du réseau cubique. Cette distorsion est provoquée par une attraction entre les couches d'ions Ni^{++} due à une configuration spéciale des spins. Par chauffage au delà du point de Néel, l'oxyde de nickel qui était d'abord anti-ferromagnétique devient paramagnétique. La configuration des spins est modifiée faisant disparaître la distorsion pour donner un réseau cubique à faces centrées. Il est apparu, d'autre part, que l'adsorption d'oxygène peut modifier les propriétés physiques de l'oxyde de nickel. Elle entraîne l'augmentation de la conductivité électrique et de la fonction du travail, la diminution de la force thermo-électromotrice, l'augmentation puis la diminution de la susceptibilité magnétique⁴⁴.

L'étude de toutes ces propriétés peut être fructueuse car une corrélation entre les propriétés magnétiques, la structure électronique et l'activité catalytique semble probable⁴⁵. Dans le chapitre suivant, seule la modification de la structure électronique par addition d'ions mono- ou trivalents est étudiée.

Réaction en présence d'oxyde de nickel contenant des ions mono ou trivalents

A - Relation entre l'activité catalytique et la structure électronique des oxydes semi-conducteurs

1 — GENERALITES.

La structure électronique des semi-conducteurs a été étudiée de façon très détaillée. Le diagramme des bandes traduit une représentation bidimensionnelle de cette structure. Les schémas relatifs aux trois types d'oxydes : isolants, semi-conducteurs n et semi-conducteurs p, sont les suivants :

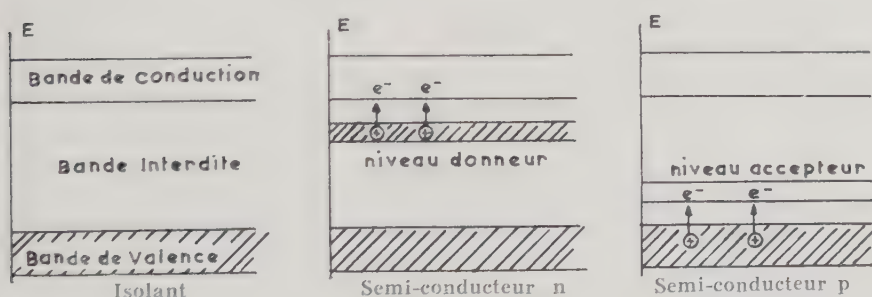


Fig. 25. — Diagramme des bandes des trois types d'oxydes

L'existence de niveaux électroniques discrets localisés entre les bandes de valence et de conductivité, rend possible l'échange électronique entre ces niveaux et la bande la plus voisine. Deux types de semi-conducteurs sont à considérer :

— Semi-conducteurs n. — Un niveau donneur existe au voisinage de la bande de conduction. Une excitation thermique fait passer un électron de ce niveau plein à la bande supérieure vide. La conductivité est assurée par ces électrons.

— Semi-conducteurs p. — Un niveau accepteur existe au voisinage de la bande de valence. Une excitation thermique fait passer un électron de cette bande pleine au niveau accepteur qui était vide. L'électron laisse à sa place une charge positive appelée trou positif qui assure la conductivité.

L'existence de ces niveaux peut être due, soit à l'excès de l'un des constituants, soit à la présence d'impuretés, c'est-à-dire, à l'existence d'atomes ou ions étrangers de charge différente de celle de l'atome ou de l'ion principal.

La caractérisation de ces divers oxydes fait appel à un facteur énergétique, appelé niveau de Fermi.

2 — NIVEAU DE FERMI.

La probabilité $f(E)$ pour qu'un niveau d'énergie E soit occupé, est donnée par la statistique de Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp [(E - E_F)/kT]} \quad (67)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et E_F un paramètre, appelé énergie de Fermi, qui est désigné schématiquement par la distance de la bande de valence à un niveau correspondant appelé niveau de Fermi. La valeur de cette énergie ou la position du niveau correspondant est déterminée par le nombre d'électrons ou de niveaux énergétiques disponibles. L'influence de la température peut être négligée dans les conditions expérimentales habituelles.

Un calcul thermodynamique montre que l'énergie de Fermi n'est autre que le potentiel électrochimique des électrons.

Ainsi dans deux systèmes possédant des niveaux énergétiques différents, le transfert d'électrons d'un système à l'autre, a lieu du niveau énergétique le plus élevé au niveau énergétique le plus bas jusqu'à ce que les deux niveaux de Fermi des deux systèmes soient égaux.

Pour un semi-conducteur p, le calcul du nombre de trous positifs libres, p , dans la bande de valence donne ⁴⁶

$$p = N_v \exp [-(E_F - E_v)/kT] \quad (68)$$

N_v désigne le nombre de sites disponibles par unité de volume, E_v l'énergie correspondant à la limite supérieure de la bande de valence.

Le nombre de trous p_a retenus autour des ions accepteurs, est donné par une expressions analogue

$$p_a = N_a \exp \left[-(E_F - E_a)/kT \right] \quad (69)$$

où N_a est la densité des ions accepteurs et E_a l'énergie correspondant au niveau accepteur.

Il ressort de ces considérations, que la chimisorption d'une individualité à la surface d'un semi-conducteur est intimement liée à la position du niveau de Fermi, si un échange électronique se produit au cours de la chimisorption.

3 — RELATION ENTRE LA CHIMISORPTION ET LE NIVEAU DE FERMI.

WOLKENSTEIN⁴⁷ accorde une importance capitale à la position du niveau de Fermi qui détermine à elle seule les proportions relatives, sur la surface, des différentes formes de chimisorption.

Si η_f , η_a et η_d désignent respectivement les fractions des espèces chimisorbées par une liaison faible, par une liaison du type accepteur et par une liaison du type donneur d'électrons, les relations entre ces grandeurs et l'énergie de Fermi sont schématisées dans la figure 26 (a).

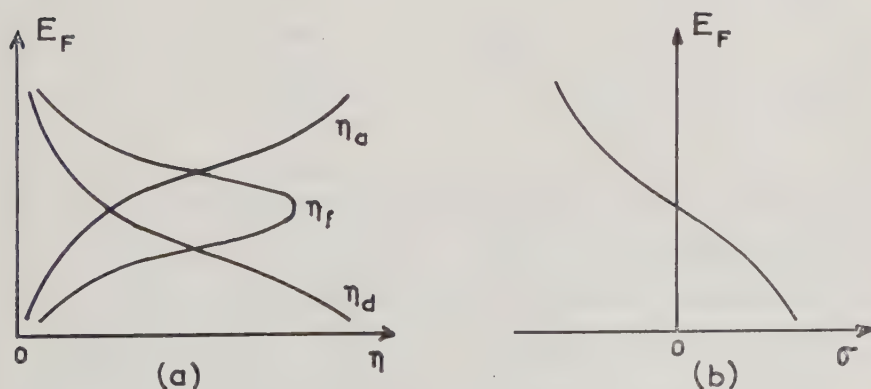


Fig. 26. — Variation de la proportion relative des individualités chimisorbées (a) et de la densité de charge électrique à la surface (b) avec le niveau de Fermi. D'après (⁴⁷)

η est la proportion relative des individualités chimisorbées et σ la densité de charge électrique à la surface, provoquée par la chimisorption.

Il apparaît que, lorsque E_F croît, c'est-à-dire, lorsque le niveau de Fermi s'éloigne de la bande de valence, η_a croît et η_d décroît de façon monotone. Le nombre d'individualités liées en acceptant des électrons augmente et celui des individualités liées en donnant

des électrons diminue. Par contre la proportion relative d'individualités faiblement chimisorbées η_f passe par un maximum.

Si un équilibre d'adsorption entre la surface et la phase gazeuse se produit en même temps que l'équilibre électronique, le calcul montre que la capacité d'adsorption de la surface, vis-à-vis d'un gaz donné, dépend de la position du niveau de Fermi. Par ailleurs, l'équilibre avec la phase gazeuse est établi grâce à la forme faible de chimisorption. En d'autres termes, seules les particules liées à la surface par une liaison faible se désorbent.

D'autre part, l'existence d'une individualité fortement chimisorbée qui retient sur elle ou près d'elle un électron ou un trou positif, amène la surface à se charger lors de la chimisorption. Cette densité de charge est également fonction du niveau de Fermi selon le schéma de la figure 26 (b).

4 — RELATION ENTRE L'ACTIVITE CATALYTIQUE ET LE NIVEAU DE FERMI.

Il est facile de conclure, d'après ce qui précède, que la vitesse d'une réaction catalytique est fonction, entre autres, des proportions relatives des espèces chimisorbées réactives et dépend par conséquent de la position du niveau de Fermi.

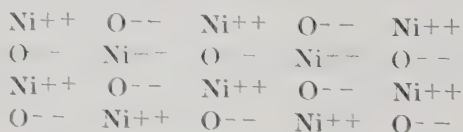
Ainsi, par exemple, un abaissement du niveau de Fermi devrait favoriser les réactions accélérées par les trous positifs.

C'est dans le but de vérifier cette hypothèse qu'a été étudiée la décomposition du protoxyde d'azote en présence de l'oxyde de nickel dont l'énergie de Fermi a été modifiée par « dopage ».

B - Etude de la conductivité électrique des oxydes de nickel contenant des ions mono ou trivalents

1 - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES OXYDES « DOPES ».

L'oxyde de nickel préparé, selon la méthode décrite antérieurement²⁰ est un oxyde sans excès d'oxygène, de couleur jaune-vert, dont la composition est schématisée comme suit

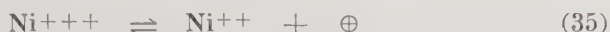


C'est un isolant dont la conductivité à température ordinaire est de 10^{-12} ohm⁻¹.cm⁻¹. Il a une grande affinité pour l'oxygène, car la fixation d'une très faible quantité de ce gaz à la température

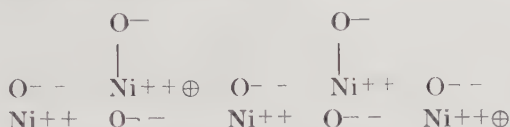
ambiante entraîne une coloration noire et une augmentation de la conductivité jusqu'à 10^{-3} à 10^{-2} ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$. L'oxyde est alors un semi-conducteur du type p dont la conductivité est assurée par les trous positifs localisés sur les ions de Ni $^{+++}$ formés selon l'équation



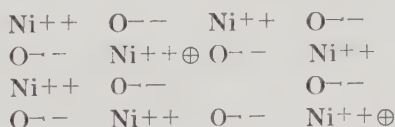
cette conductivité dépend de l'équilibre d'ionisation :



L'oxygène est chimisorbé en surface ⁷ et peut être représenté schématiquement par



L'oxyde non stoechiométrique préparé à température élevée par décomposition à l'air d'un sel de nickel contient un excès d'oxygène (NiO $_{1+\delta}$). La structure de l'oxyde ne permet pas d'envisager la présence d'ions oxygène en position interstitielle. Il faut donc admettre que certains sites Ni $^{++}$ sont vacants et pour rétablir la neutralité électrique, certains ions Ni $^{++}$ sont transformés en Ni $^{+++}$.

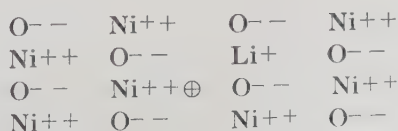


Une telle structure lacunaire est admise pour les oxydes préparés à des températures comprises entre 600 et 1000° C.

VERWEY ² a énoncé un principe d'après lequel, il est possible dans un cristal ionique, de modifier la valence des ions par l'incorporation dans le réseau d'ions étrangers d'un certain type. La création de défauts électroniques se fait, par conséquent, sans la formation d'un nombre correspondant de lacunes.

a — NiO + Li $_2$ O

La substitution d'ions Li $^{+}$ à des ions Ni $^{++}$ entraîne la formation d'un certain nombre d'ions Ni $^{+++}$, de telle sorte que la composition finale de l'oxyde soit (Li $^{+}_{\delta}$ Ni $^{++}_{1-2\delta}$ Ni $^{+++}_{\delta}$) O, représentée schématiquement :



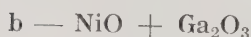
Il semble que cette substitution ne peut avoir lieu qu'en présence d'un gaz oxydant, comme l'oxygène, selon l'équation



Elle est en outre, accompagnée d'une légère contraction du réseau cristallin ^{48, 49}.

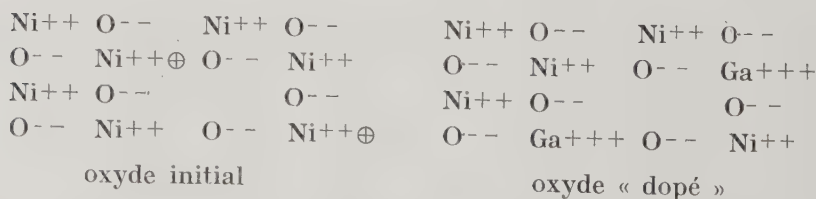
Le « dopage » par le lithium entraîne l'abaissement du niveau de Fermi. Il devrait, donc, avoir pour conséquence une diminution des quantités absorbées de gaz accepteurs d'électrons comme l'oxygène, par exemple. Les résultats de Mme KEJER et coll. ^{9, 10} ne confirment pas cette conclusion. En étudiant l'adsorption de l'oxygène par NiO, ces auteurs ont observé un effet de « dopage » contraire à celui que laisse prévoir la théorie électronique de l'adsorption.

Pour expliquer le « dopage » de NiO par Li₂O en absence d'oxygène, il faut admettre la création de lacunes d'oxygène dans le réseau.



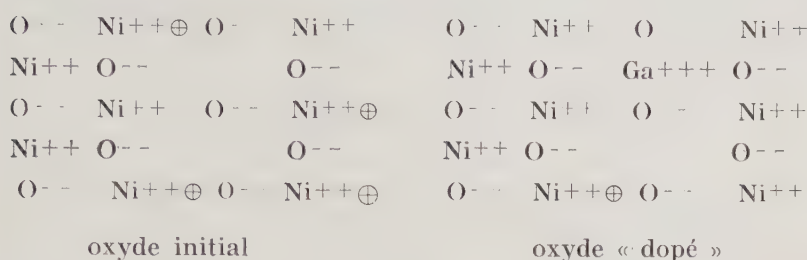
La substitution d'ions Ga⁺⁺⁺ aux ions Ni⁺⁺ dans le réseau de l'oxyde de nickel, doit avoir un effet contraire à celui exercé par les ions Li⁺. L'application du principe de VERWEY est cependant plus difficile. Si l'oxyde de départ est semi-conducteur et contient, par conséquent, des ions Ni⁺⁺⁺ et des lacunes cationiques, la substitution de Ga⁺⁺⁺ à Ni⁺⁺ peut être envisagée de deux manières :

1°) Les sites cationiques vacants de l'oxyde NiO_{1+δ} restent inoccupés, les ions Ga⁺⁺⁺ se substituent aux ions Ni⁺⁺ entraînant le passage d'un nombre équivalent d'ions Ni⁺⁺⁺ à l'état Ni⁺⁺. La composition s'écrit (Ga_δ⁺⁺⁺ Ni_{1-δ}⁺⁺⁺ Ni⁺⁺) O et d'une manière schématique :

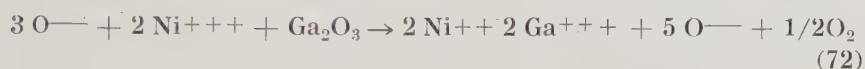


2°) Les ions Ga⁺⁺⁺ occupent les sites vacants, l'équilibre des charges est obtenu par le passage des ions Ni⁺⁺⁺ à l'état de Ni⁺⁺.

La composition s'écrit dans ce cas ($\text{Ga}^{+++}_{\delta} \text{Ni}^{+++}_{1-3\delta} \text{Ni}^{++}_{1+3\delta}$) O et d'une manière schématique :



Une partie de l'oxygène initialement en excès dans NiO se dégage au cours du dopage selon l'équation



Si l'oxyde de départ est stoechiométrique (sans un excès d'oxygène), il est très difficile de donner un schéma en accord avec les principes déjà énoncés. Pour rétablir l'équilibre électrique, la substitution de Ga^{+++} à Ni^{++} ne peut pas entraîner la formation d'ions de nickel de charge inférieure à 2, qui correspondrait à la semi-conductivité du type n, jamais observée pour NiO. La création de lacunes anioniques pourrait être envisagée. Il est, également, possible d'admettre que le « dopage » est *latent*, c'est-à-dire qu'il n'intervient qu'à la suite d'un déséquilibre électronique de l'oxyde principal.

Il semble, par ailleurs, qu'un simple modèle de bandes ne peut pas représenter correctement l'oxyde de nickel, surtout, au voisinage de sa composition stoechiométrique ⁵⁰.

Les travaux antérieurs, relatifs au « dopage » de l'oxyde de nickel, ne concernent que les oxydes « dopés » à des températures très élevées et, par conséquent, contenant des ions étrangers substitués dans la masse. Il n'est donc pas étonnant d'observer des résultats expérimentaux contradictoires avec des oxydes préparés de manières différentes et dont la structure a été modifiée dans la masse.

Afin d'éviter cet inconvénient, nous avons effectué le « dopage » aux températures les plus basses possibles pour limiter la substitution d'ions Li^+ et Ga^{+++} à la surface de l'oxyde. Il restait, cependant, à démontrer que le dopage avait effectivement eu lieu. Les études décrites, ci-après, ont donné une réponse affirmative.

2 -- ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

L'étude de la variation de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène, à température ordinaire, et la détermination de l'énergie d'activation de conductivité ont été effectuées par COUÉ ⁵¹ :

	E σ Kcal/mole	
	sous vide	sous P _{O₂} = 160 mmHg.
NiO pur	25	6,2
NiO + Li ₂ O	19	5,1
NiO + Ga ₂ O ₃	25	11

Ces résultats montrent que le dopage est effectif.

Nous avons procédé à une étude complémentaire à 250° C, température d'élaboration des oxydes (figure 27). La comparaison des résultats obtenus pour les trois types d'oxydes permet d'aboutir à quelques conclusions.

a — Conductivité sous vide à 250° C.

La conductivité σ des échantillons à 250° C sous vide poussé est la suivante :

Tableau VII

oxyde	σ ohm ⁻¹ . cm ⁻¹
NiO pur	4.10 ⁻¹⁰
NiO + 1 % Li ₂ O	8.10 ⁻⁹
NiO + 5 % Ga ₂ O ₃	8.10 ⁻¹⁰

La conductivité de l'oxyde « dopé » par le lithium est accrue d'une puissance de 10 environ, ce qui traduit une légère augmentation de la concentration en trous positifs. Par contre, aucune modification appréciable n'est observée pour l'oxyde « dopé » au gallium, ce qui semble tout à fait logique, car (NiO + Ga₂O₃) ne saurait être un semi-conducteur du type n.

b — Conductivité à 250° C sous pression d'oxygène.

Après l'introduction des premières fractions d'oxygène, les trois oxydes se comportent de la même façon (figure 27). Quand la pression d'oxygène à l'équilibre est de 10⁻² mmHg. environ, la conductivité atteint un palier. La différence avec NiO pur apparaît ici plus nettement pour (NiO + Ga₂O₃) qui est maintenant

moins conducteur. La conductivité maximale, observée sous une pression d'oxygène supérieure à 100 mmHg., est donnée dans le tableau suivant :

Tableau VIII

oxyde	$\sigma \text{ ohm}^{-1} . \text{cm}^{-1}$
NiO pur	$6,5.10^{-3}$
NiO + 1 % Li_2O	$8,5.10^{-3}$
NiO + 5 % Ga_2O_3	$6,8.10^{-5}$

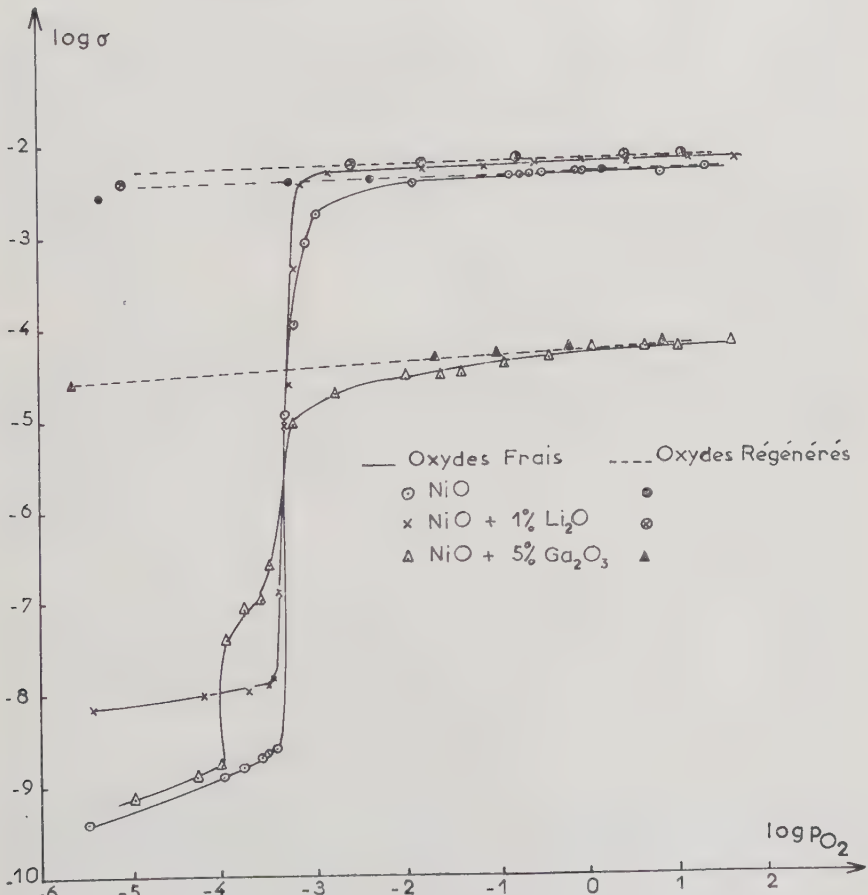


Fig. 27. — Variation de la conductivité électrique des oxydes, purs et dopés, avec la pression d'oxygène

Le « dopage » par le gallium apparaît, de ce fait, affectif car la formation de trous positifs est partiellement empêchée. Son influen-

ce sur le niveau de Fermi doit se traduire par une position peu modifiée de ce niveau, en présence de gaz accepteurs d'électrons.

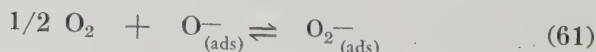
La différence entre NiO et (NiO + Li₂O) est moins nette. Cependant, il apparaît que l'oxyde (NiO + 1 % Li₂O) présente une conductivité maximale légèrement supérieure à celle de NiO. De plus, le palier est atteint par l'oxyde « dopé » pour une pression d'oxygène (10⁻³ mmHg.) inférieure à celle nécessaire pour l'oxyde pur (10⁻² mmHg.). L'ensemble de ces faits peut être considéré comme un indice, en faveur du « dopage ». Le faible écart observé entre les conductivités maximales paraît tout à fait logique. En effet, il faut d'abord remarquer que les deux oxydes se trouvent dans une zone de conductivité élevée, de l'ordre de 10⁻² ohm⁻¹. cm⁻¹, ce qui correspond à une grande concentration en porteurs de charges. Par conséquent, l'apport d'une quantité croissante de nouveaux trous positifs, n'a qu'une influence relativement faible sur la concentration totale. D'autre part, le niveau de Fermi se trouve assez bas, au voisinage de la bande de valence, dans une position qu'il est difficile d'abaisser davantage. A mesure que la concentration superficielle des trous positifs augmente, une charge d'espace se forme et une barrière de potentiel se développe empêchant un transfert plus poussé.

Les premières branches des courbes sont difficiles à interpréter, comme l'était déjà le cas de l'oxyde pur. Il semble qu'elles correspondent à des phénomènes irréversibles. En effet les mêmes échantillons ont été mis sous vide et régénérés à 250° C. Les valeurs de la conductivité sont alors les suivantes :

Tableau IX

Oxyde régénéré	σ ohm ⁻¹ . cm ⁻¹
NiO pur	2,5.10 ⁻³
NiO + 1 % Li ₂ O	4.10 ⁻³
NiO + 5 % Ga ₂ O ₃	4.10 ⁻⁵

Une nouvelle mesure de la conductivité dans l'oxygène n'accuse plus de portion verticale. La conductivité ne varie que légèrement avec la pression d'oxygène comme le montre la figure 27. Ce phénomène pourrait représenter la chimisorption des atomes ou molécules d'oxygène avec une liaison du type « faible ». Elle serait en accord avec l'équilibre signalé précédemment



3 — ETUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'OXYGENE.

L'étude de la chimisorption de l'oxygène a été effectuée à 250° C à la balance McBAIN. Il apparaît, d'après les résultats présentés dans le tableau X, que les quantités adsorbées par les trois catalyseurs sont voisines.

Tableau X

Oxyde	q cm ₃ /g
NiO pur	4,9
NiO + 1 % Li ₂ O	5,2
NiO + 5 % Ga ₂ O ₃	5

Les différences entre ces volumes sont du même ordre de grandeur que l'erreur sur la reproductibilité des mesures. Il faut préciser que la balance utilisée n'est pas conçue pour étudier l'adsorption des gaz à des températures élevées. Des perturbations, difficiles à éviter, peuvent être dues soit à la poussée radiométrique soit aux courants de convection. Aussi, ces résultats n'ont qu'une valeur indicative.

4 — CONCLUSIONS.

Il ressort de l'étude effectuée par COUÉ et de nos résultats que nous venons d'exposer, que le dopage, au moins en surface, peut être considéré comme effectif. L'étude de la réaction en présence des oxydes « dopés » devrait donc permettre d'observer une relation éventuelle entre l'activité catalytique et la structure électronique.

C - Cinétique de la décomposition de N₂ O en présence des oxydes « dopés »

I — RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La réaction a été effectuée en présence des oxydes « dopés » dans les conditions exposées au chapitre III. Les résultats suivants sont relatifs à une même quantité de catalyseur (247 mg).

1. NiO + 0,1 % Li₂O

a — Catalyseur fraîchement préparé.

La loi cinétique (9) est vérifiée (figure 28). L'oxyde « dopé » se comporte donc de la même façon que l'oxyde pur, mais il est légè-

rement moins actif. Ainsi, à 250° C, les valeurs de la vitesse initiale et de la constante de vitesse sont les suivantes :

	NiO pur	NiO + 0,1 % Li ₂ O
vitesse initiale	2,2 mm.min ⁻¹	1,9 mm.min ⁻¹
constante de vitesse	3,8 mm ^{1/2} .min ⁻¹	3,5 mm ^{1/2} .min ⁻¹

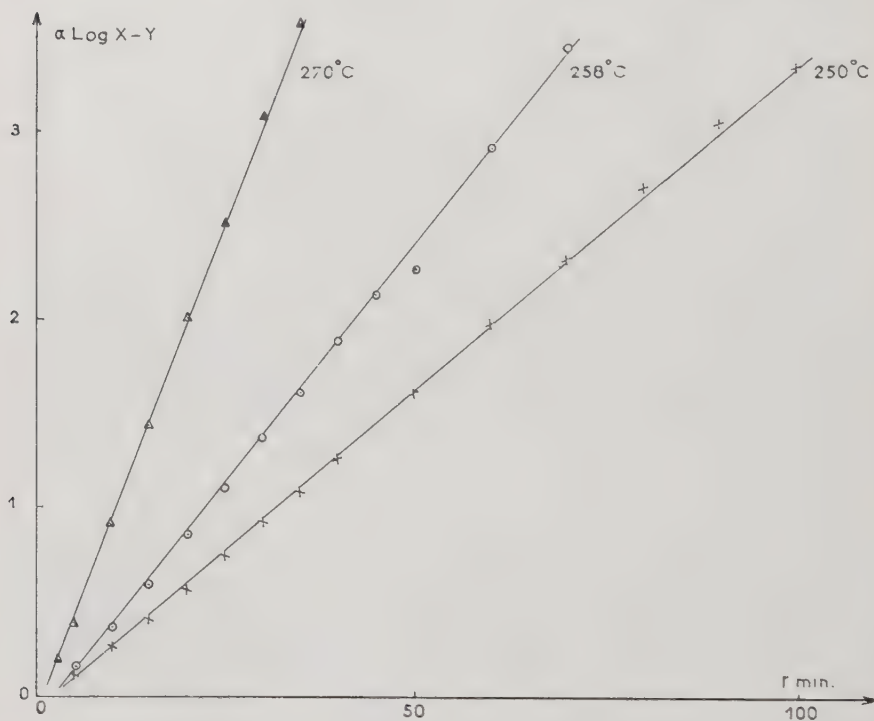


Fig. 28. — Transformées linéaires de l'équation (9) pour la réaction en présence de (NiO + 0,1 % Li₂O) fraîchement préparé

Les trois droites de la figure 28 représentent les transformées linéaires de l'équation (9) pour les réactions effectuées à 250, 258 et 270° C.

Tableau XI

T °C	P _o N ₂ O mm Hg.	10 ² .k mm ^{1/2} .min ⁻¹
250	151	3,5
258	152	5
270	152	9,4

A partir des valeurs de la constante de vitesse, indiquées dans le tableau XI, l'application de l'équation d'Arrhénius (figure 29) donne pour l'énergie apparente d'activation :

$$E_a = 32 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$$

et pour le facteur préexponentiel :

$$A = 7 \cdot 10^{11} \text{ mm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$$

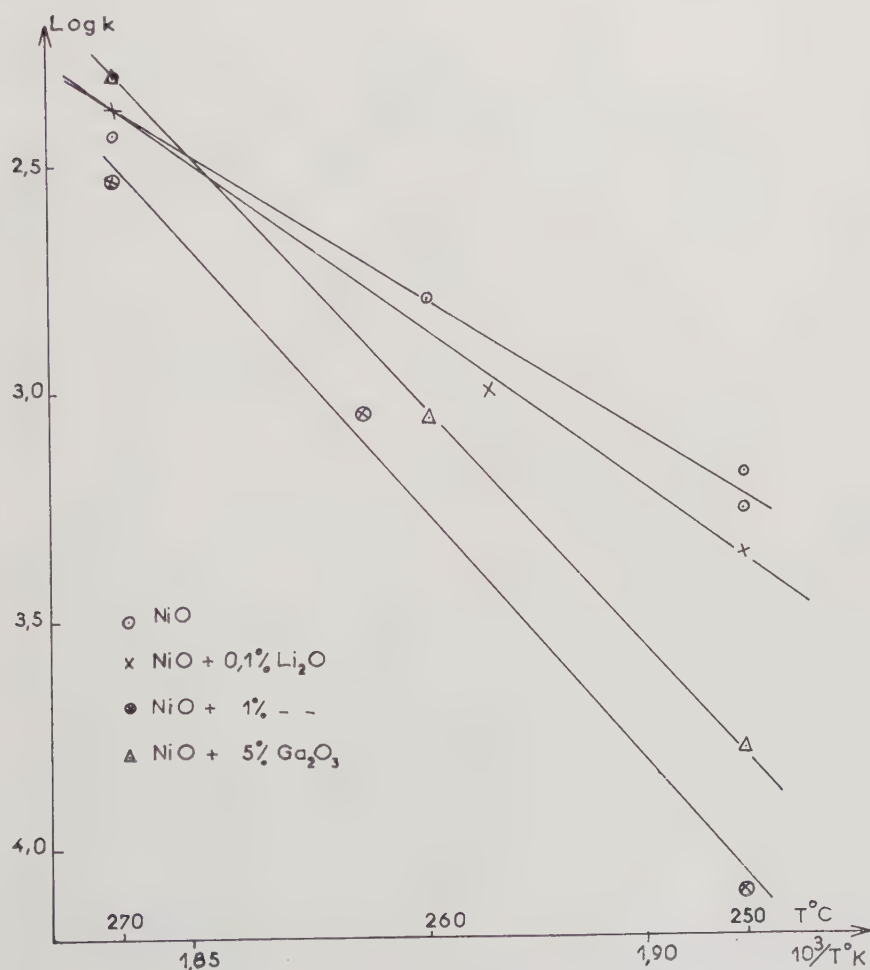


Fig. 29. — Transformées linéaires d'Arrhénius pour la réaction en présence d'oxydes, purs et « dopés »

b — Catalyseur régénéré :

La réaction effectuée à 250°C en présence du catalyseur régénéré obéit à l'équation cinétique (13) comme le montre la figure 30.

Le comportement est différent de celui de l'oxyde pur régénéré où la réaction s'effectue suivant la loi du premier ordre, mais il est analogue à celui de l'oxyde frais traité dans l'oxygène.

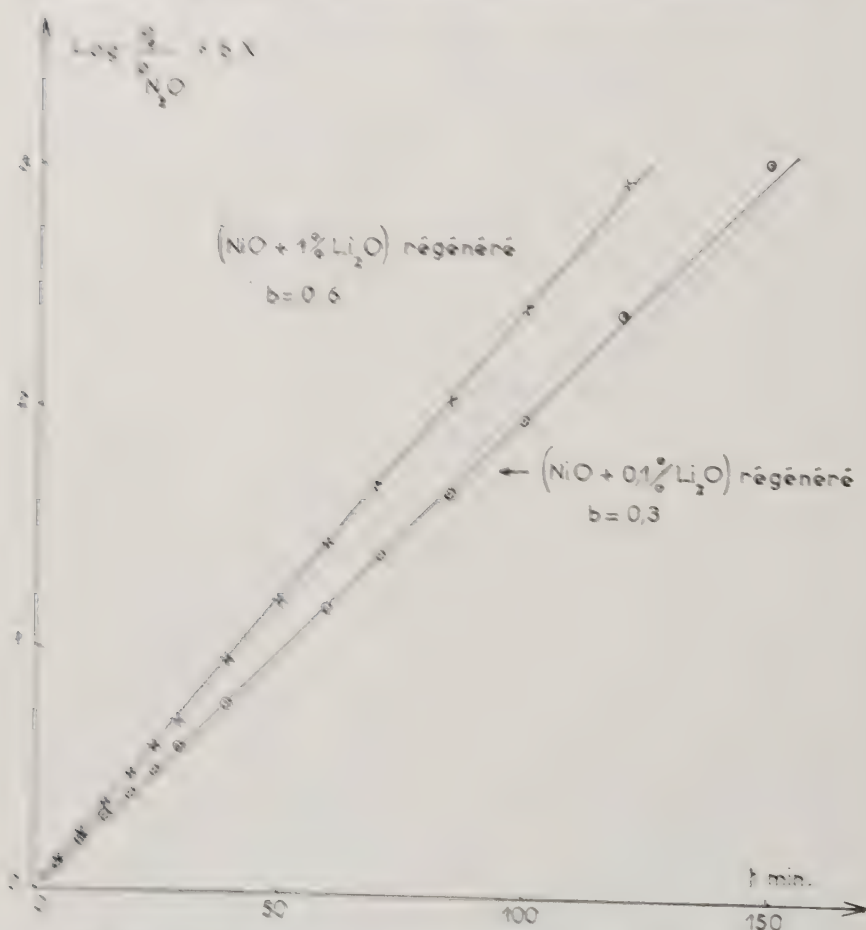


Fig. 30. — Transformées linéaires de l'équation (13) pour la réaction en présence de $(\text{NiO} + 0.1\% \text{Li}_2\text{O})$ et $(\text{NiO} + 1\% \text{Li}_2\text{O})$ régénérés

L'oxyde « frais » régénéré adsorbe, donc, l'oxygène qui exerce l'effet inhibiteur, tandis que l'oxyde pur régénéré ne l'adsorbe presque pas. Il faut donc admettre que les surfaces des deux oxydes « frais » et « régénéré » ont évolué différemment après la réaction et la régénération.

2. $\text{NiO} + 1\% \text{Li}_2\text{O}$.

* — l'adsorbent fraîchement préparé.

La loi cinétique vérifiée correspond également à l'équation 9 comme le montrent les droites de la figure 31 qui représentent

la forme intégrée de cette équation pour les réactions effectuées à 250, 262 et 270° C. A 250° C, la vitesse initiale est de 1,3 mm.min⁻¹ et la constante de vitesse 1,6 . 10⁻² mm^{1/2}. min⁻¹. Ces valeurs sont inférieures à celles observées pour NiO pur et pour NiO + 0,1 % Li₂O et traduisent donc une diminution de l'activité.

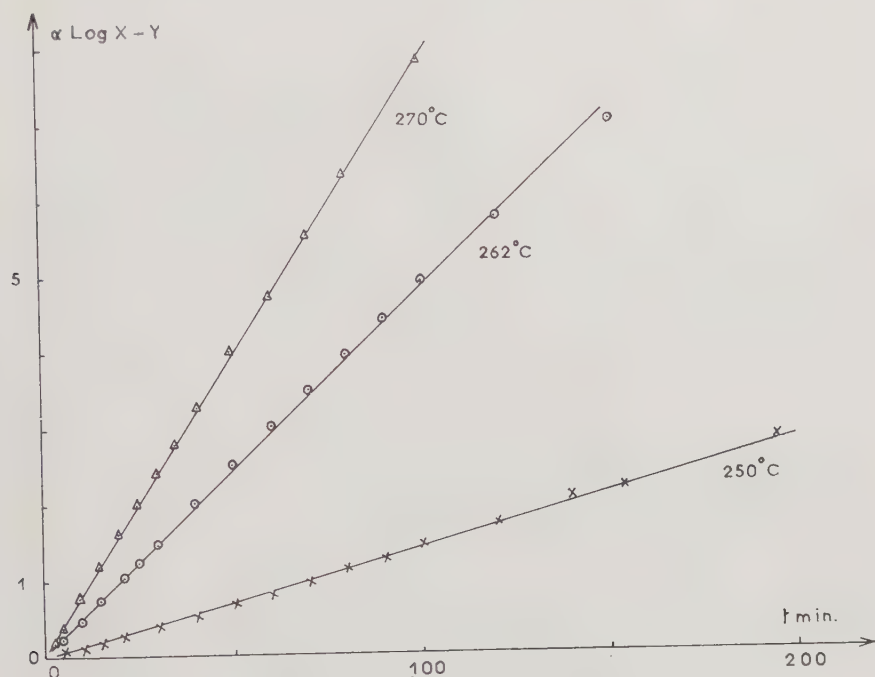
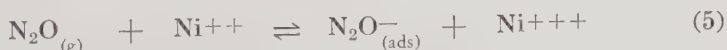


Fig. 31. — Transformées linéaires de l'équation (9) pour la réaction en présence de (NiO + 1 % Li₂O) fraîchement préparé

La diminution de la vitesse initiale pour les oxydes « dopés » au lithium peut être expliquée en considérant l'équilibre d'adsorption de N₂O



Au début de la réaction l'oxyde pur, frais ne contient pas d'ions Ni⁺⁺⁺, tandis que les oxydes « dopés » par le lithium en contiennent sûrement. Il paraît donc logique que les oxydes « dopés » adsorbent moins de protoxyde d'azote que l'oxyde pur et comme la vitesse initiale dépend de la concentration de N₂O_(ads)⁻, elle est diminuée en conséquence.

La diminution de l'activité des oxydes « dopés » au lithium est contraire aux observations de nombreux auteurs qui ont enregistré une augmentation de l'activité, même pour un très faible taux de

« dopage ». Seuls, le résultat de Haufler, relatif à $\text{NiO} + 3 \text{ \% Li}_2\text{O}$ et celui de Winter relatif à $\text{NiO} + 1 \text{ à } 5 \text{ \% Li}_2\text{O}$ indiquent une variation dans le sens que nous avons observé.

A partir des constantes de vitesse indiquées dans le tableau XII.

Tableau XII

T °C	P _o N ₂ O mm Hg.	10 ² .k mm ^{1/2} .min ⁻¹
250	155	1,6
262	150	5
270	152	8

l'application de l'équation d'Arrhénius (figure 29) donne pour l'énergie apparente d'activation :

$$E_a = 46 \pm 4 \text{ Kcal/mole}$$

valeur nettement supérieure à celle relative à $\text{NiO} + 0,1 \text{ \% Li}_2\text{O}$ (32 Kcal/mole) et à NiO pur (25 Kcal/mole).

Le facteur préexponentiel correspondant

$$A = 2,9 \cdot 10^{17} \text{ mm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$$

est beaucoup plus élevé que pour N_2O pur ($10^9 \text{ mm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$) et pour $\text{NiO} + 0,1 \text{ \% Li}_2\text{O}$ ($7 \cdot 10^{11} \text{ mm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$).

Cet effet de compensation est étudié à la fin de ce chapitre.

Il ressort de ce qui précède, que l'augmentation de la concentration en trous positifs diminue l'activité du catalyseur. C'est un argument supplémentaire contre l'hypothèse de la désorption de l'oxygène en tant qu'étape déterminante de la vitesse de décomposition de N_2O .

b — Catalyseur régénéré.

Après régénération, l'activité du catalyseur est accrue, le temps de demi-réaction étant abaissé de moitié. L'équation (13) est vérifiée (figure 30) comme pour $(\text{NiO} + 0,1 \text{ \% Li}_2\text{O})$ régénéré. La surface du catalyseur est, de ce fait, susceptible d'adsorber l'oxygène provenant de la décomposition de N_2O .

L'action du « dopage » au lithium est donc comparable à celle du traitement prolongé du catalyseur frais par l'oxygène, car dans les deux cas, l'équation (13) est vérifiée. Ainsi, le mécanisme proposé précédemment, qui implique la formation de O_2^- s'applique aussi bien à l'oxyde de nickel recouvert d'oxygène qu'à l'oxyde de

nickel « dopé » régénéré. Ce fait pourrait signifier soit que ce dernier catalyseur adsorbe l'oxygène par échange électronique soit qu'il l'adsorbe sous forme de O_2^- sur les ions O^- existant sur la surface. Cette dernière hypothèse serait plus probable car elle est en accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

3. $NiO + 5 \% Ga_2O_3$.

a — Catalyseur fraîchement préparé.

L'oxyde « dopé » au gallium présente à $250^\circ C$ une activité inférieure à celle de NiO pur et de $(NiO + 0,1 \% Li_2O)$ mais légèrement supérieure à celle de $(NiO + 1 \% Li_2O)$. Ce fait est illustré par les courbes de la figure 32 qui représentent les variations du taux de la réaction à $250^\circ C$ pour les différents oxydes frais utilisés.

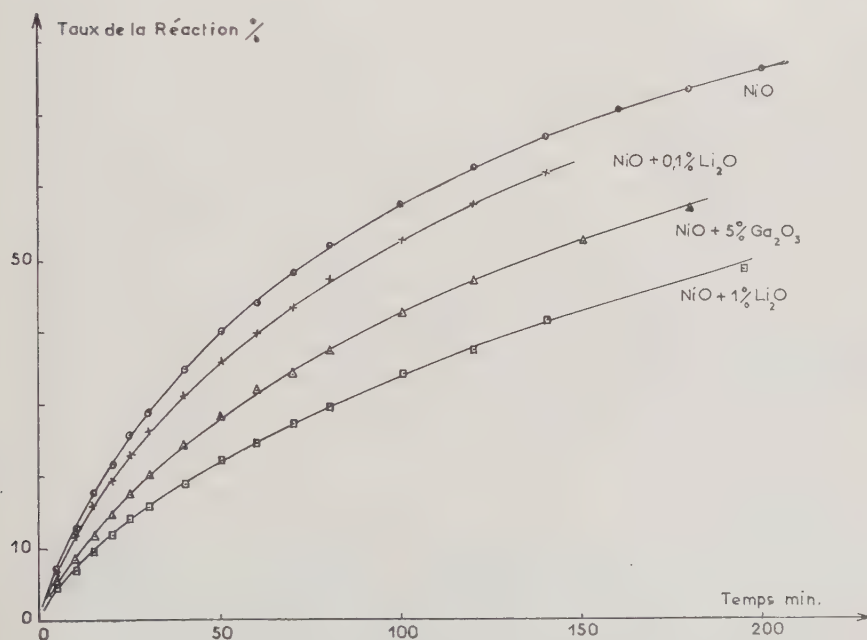


Fig. 32. — Variation du taux de la réaction au cours du temps pour l'oxyde pur et les oxydes « dopés »

La loi cinétique vérifiée [équation (9)] est la même pour tous les oxydes fraîchement préparés qu'ils soient « dopés » ou non. Les droites de la figure 33 sont relatives aux réactions effectuées à 250 , 260 et $270^\circ C$ en présence de $(NiO + 5 \% Ga_2O_3)$. Les

valeurs de la constante de vitesse à ces températures sont portées dans le tableau XIII.

Tableau XIII

T °C	P ₀ N ₂ O mm Hg.	10 ² .k mm ^{1/2} .min ⁻¹
250	151	2,3
260	153	4,7
270	150	10

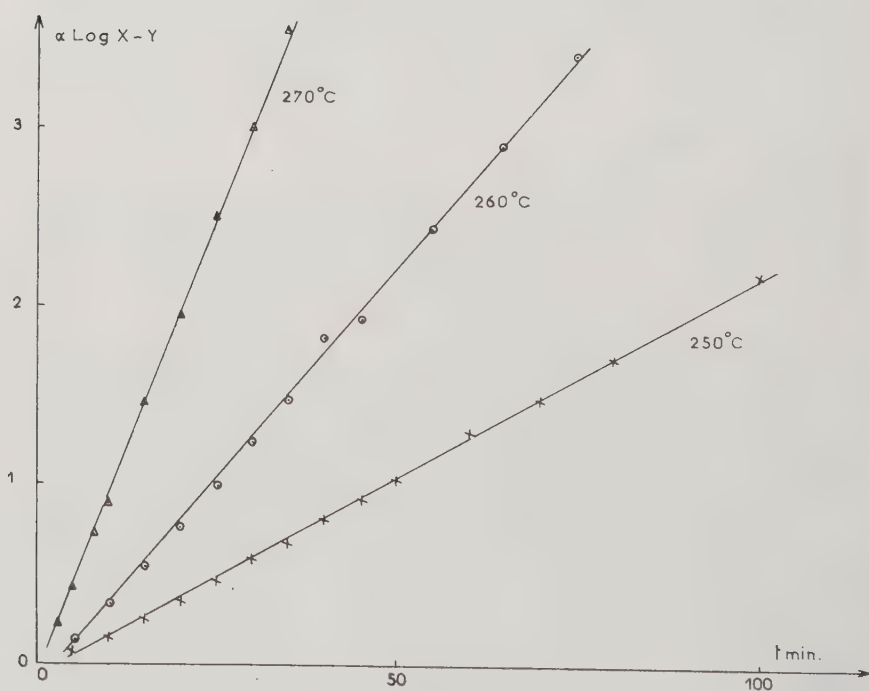


Fig. 33. — Transformées linéaires de l'équation (9) pour la réaction en présence de (NiO + 5 % Ga₂O₃) fraîchement préparé

L'énergie d'activation est calculée d'après le diagramme d'Arrhénius (figure 29)

$$E_a = 43 \pm 4 \text{ Kcal/mole}$$

et le facteur préexponentiel correspondant

$$A = 1,6.10^{16} \text{ mm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$$

Ces valeurs et les courbes de la figure 32 rangent l'activité de l'oxyde

« dopé » au gallium comme intermédiaire à celles des autres oxydes selon le tableau récapitulatif suivant.

Tableau XIV

oxyde	E_n Kcal/mole	A $\text{mm}^{1/2}.\text{min}^{-1}$
NiO pur	25 ± 3	10^9
NiO + 0,1 % Li_2O	32 ± 3	$7 \cdot 10^{11}$
NiO + 5 % Ga_2O_3	43 ± 4	$1,6 \cdot 10^{16}$
NiO + 1 % Li_2O	46 ± 4	$2,9 \cdot 10^{17}$

Il apparaît, en comparaison avec l'oxyde pur, que la diminution de la concentration en trous positifs par la substitution du gallium, abaisse l'activité du catalyseur.

Pour la réaction à 250°C , la vitesse initiale est de 1,5 au lieu de $2,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ et la constante de vitesse $2,3 \cdot 10^{-2}$ au lieu de $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$. Une diminution de la concentration en trous positifs devrait favoriser la formation de $\text{N}_2\text{O}^-_{\text{ads}}$ et augmenter la vitesse au début de la réaction. Il faut donc admettre que la capacité d'adsorption de $(\text{NiO} + 5 \% \text{Ga}_2\text{O}_3)$, pour les gaz accepteurs d'électrons, est diminuée bien que l'augmentation notable du facteur préexponentiel militerait en faveur du comportement contraire. Les raisons de cette diminution ne sont, peut-être, pas liées directement à la concentration en trous positifs, mais peuvent être en rapport avec la diminution du nombre de sites disponibles à la surface du fait d'un taux de « dopage » élevé.

b — Réaction en présence du catalyseur régénéré.

L'activité de NiO « dopé » au gallium baisse après régénération. Ce comportement est donc très différent de celui de tous les autres catalyseurs régénérés. La réaction est très lente et n'a pas été étudiée car son taux est inférieur à 20 % au bout de 300 minutes de contact à 250°C . La différence notable d'activité entre ces catalyseurs frais et régénéré est inattendue. La conductivité électrique de l'oxyde régénéré est voisine de celle de l'oxyde frais après la formation d'oxygène provenant de la première décomposition de N_2O .

Aussi la diminution de l'activité catalytique ne paraît pas aisée à expliquer à la lumière des résultats et discussions antérieurs.

II — DISCUSSION DES RESULTATS.

1 — HETEROGENEITE SUPERFICIELLE DES CATALYSEURS — EFFET DE COMPRESSION.

L'effet d'hétérogénéité de la surface peut être mis en évidence par l'étude de la variation du facteur préexponentiel avec l'énergie d'activation, pour l'ensemble des catalyseurs frais, purs et dopés, selon la loi de Constable ⁵²

$$\text{Log } A = a + b E \quad (73)$$

a et b étant des constantes.

La figure 34 représente le logarithme du facteur préexponentiel en fonction de l'énergie d'activation apparente. L'existence d'un effet de compensation peut être due à plusieurs phénomènes ⁵³.

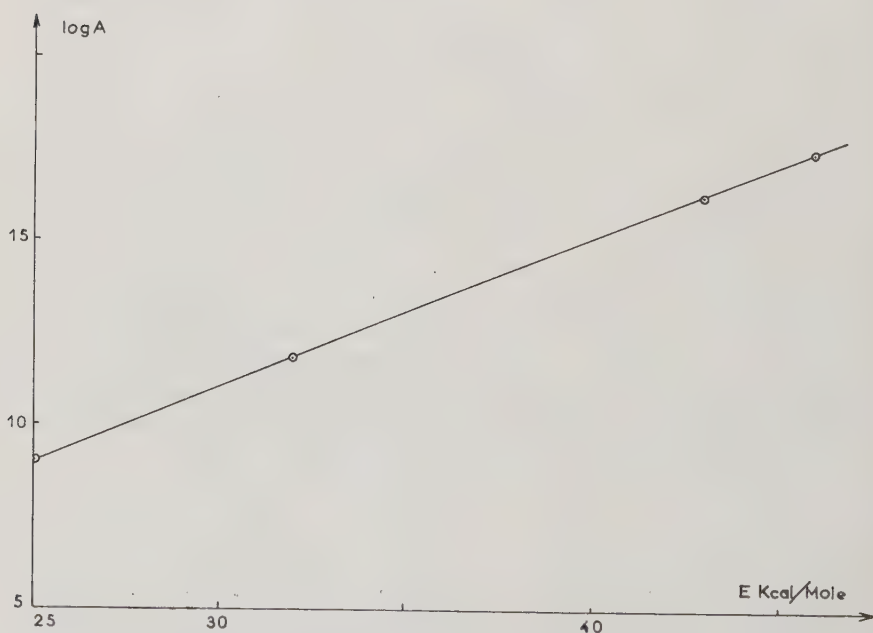


Fig. 34. — Variation du facteur préexponentiel avec l'énergie apparente d'activation

1°) Cet effet peut résulter des relations entre les variations d'enthalpie et d'entropie pour une réaction hétérogène, possibles d'après la mécanique statistique. Il peut être dû également à l'effet tunnel lors du transfert d'électrons d'un ion à un autre de valence différente.

2°) Un traitement préalable qui modifie le catalyseur ou un changement dans la composition de celui-ci, peuvent être rendus respon-

sables du fait que plusieurs types de centres actifs, caractérisés par des énergies d'activation différentes, interviennent dans la réaction.

3°) Un effet de compensation apparent peut être dû aux erreurs expérimentales, au phénomène de diffusion et au changement d'ordre au cours d'une réaction hétérogène.

Ces trois causes peuvent être envisagées dans le cas présent, mais il semble que le deuxième est plus logique. Le fait d'effectuer la réaction à des températures différentes peut expliquer les modifications du catalyseur même en l'absence de tout autre traitement.

L'équation d'Arrhénius ne s'écrit plus

$$k = A \exp (-E/RT) \quad (74)$$

mais

$$k = \int_{E_{\max}}^{E_{\min}} dN. A \exp (-E/RT) \quad (75)$$

où N est le nombre total des centres ayant une énergie variant entre $E_{\min}$ et $E_{\max}$.

L'existence de sites d'activité variable a été observée au cours de ce travail. En effet, l'étude de la décomposition de N_2O en présence de NiO frais préparé à $200^\circ C$ et chauffé rapidement sous vide à $300^\circ C$, température de la réaction, montre qu'il est possible d'appliquer l'équation d'Elovich ⁵⁴. La figure 35 représente le taux de la réaction en fonction du logarithme du temps, la constante de temps t_0 étant peu différente de zéro. La vérification de l'équation d'Elovich pourrait signifier, dans ce cas, que les plages sur lesquelles l'énergie de liaison adsorbant adsorbat est la plus élevée, interviennent de moins en moins au fur et à mesure que la décomposition de N_2O se poursuit ⁵⁵. Cependant, cette équation ne s'applique pas aux autres expériences. La régénération du catalyseur et la préparation du catalyseur directement à la température réactionnelle atténuent l'écart entre l'activité des différentes plages.

D'après WOLKENSTEIN ⁴⁷ les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel sont affectées par le déplacement du niveau de Fermi et par conséquent une corrélation entre l'activité et le facteur électronique peut être possible. Une loi analogue à celle de Constable a été trouvée pour la conductivité électrique des semi-conducteurs. Dans l'expression qui donne la conductivité en fonction de la température.

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-E_\sigma /RT) \quad (76)$$

où E_σ est l'énergie d'activation de la conductivité, σ_0 et E_σ sont liées par la relation

$$\text{Log } \sigma_0 = \alpha + \beta E_\sigma \quad (77)$$

(loi de Meyer et Neldel) ⁵⁶

Il est significatif de constater que dans le cas de ZnO, b de l'équation (73) est égal à β de l'équation (77) ⁴⁷.

En ce qui concerne les oxydes de nickel purs et dopés le calcul de β d'après les résultats de Coré ⁵¹ donne $\beta = 0,21$ mole/kcal et le calcul de b d'après la figure 34 donne $b = 0,9$ mole/kcal, deux valeurs nettement différentes.

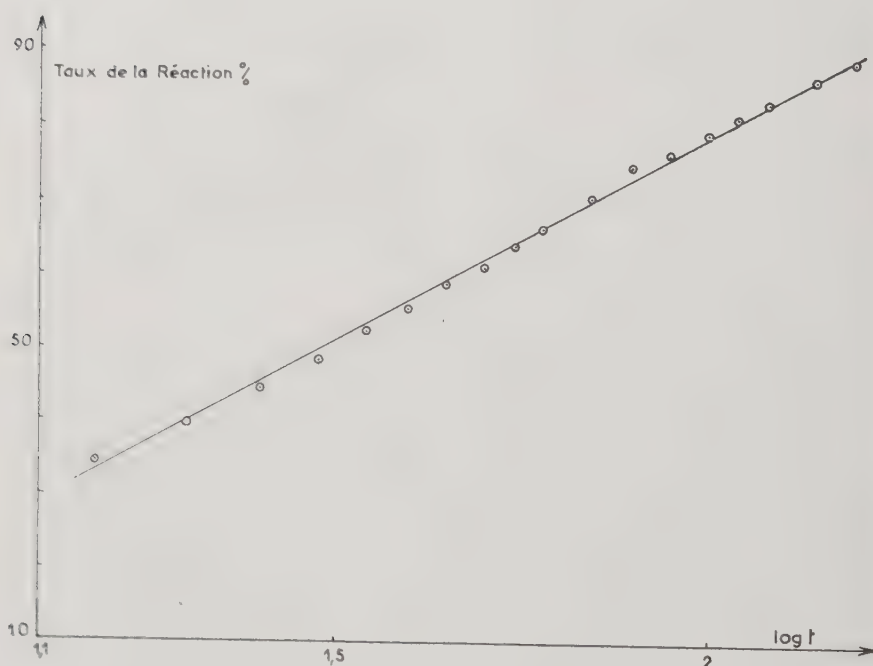


Fig. 35. — Transformée linéaire selon l'équation d'Elovich pour la réaction en présence de NiO préparé à 200° C et chauffé rapidement à 300° C

Il est actuellement difficile de préciser l'effet d'hétérogénéité de la surface ou de la relier directement au déplacement du niveau de Fermi. Cet effet est responsable, en grande partie, de la reproductibilité imparfaite des mesures.

Cependant la figure 29 montre que les droites se croisent presque au même point et par conséquent il est possible d'appliquer la « règle Thêta » ⁵⁷ qui modifie la relation (73) selon

$$\text{Log } A = \text{Log } A_0 + \frac{E}{R\Theta} \quad (78)$$

où Θ est une constante de proportionnalité ayant la dimension d'une température et A_0 une autre constante.

A partir de la relation (78) l'équation d'Arrhénius s'écrit

$$k = A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) = A_0 \exp \left[- \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta} \right) \right] \quad (79)$$

Ainsi, à la température Θ la constante de vitesse ou la vitesse de réaction est la même pour tous les catalyseurs.

La valeur de Θ calculée à partir de la figure 34 est 543°K ou 270° C, et il faut en tenir compte dans la comparaison des activités catalytiques.

Mais la « règle Thêta » n'est pas la seule interprétation de l'effet de compensation, il est également possible de considérer que, pour un seul et même catalyseur, le facteur préexponentiel, au lieu de rester constant varie avec la température selon

$$A = A_0 \exp \left(- E_A / RT \right) \quad (80)$$

L'équation d'Arrhénius s'écrit alors

$$k = A_0 \exp \left[- (E + E_A) / RT \right] \quad (81)$$

et l'énergie apparente d'activation déterminée précédemment (tableau XIV) contient ce E_A .

Pour les différents catalyseurs purs et dopés on observe différentes valeurs de A_0 (tableau XIV). En admettant que A_0 reste le même pour tous les catalyseurs, les valeurs de l'énergie d'activation se trouvent modifiées.

En prenant pour A_0 la valeur trouvée pour l'oxyde pur, le calcul de l'énergie d'activation d'après (81) donne les résultats suivants

Tableau XV

oxyde	E' Kcal/mole
NiO pur	24,5
NiO + 0,1 % Li ₂ O	25,2
NiO + 5 % Ga ₂ O ₃	25,5
NiO + 1 % Li ₂ O	25,8

Il est intéressant de constater que ces valeurs sont très sensiblement égales. Par conséquent, tout classement de l'activité catalytique basé uniquement sur les valeurs de l'énergie d'activation serait invalide quand il y a un effet de compensation.

2 — ACTIVITE CATALYTIQUE.

Il apparaît d'après ce qui précède, que la comparaison des activités des différents oxydes à une même température (figure 32) ou dans un domaine de températures (tableau XIV), ne peuvent être ex-

plottée avec suffisamment de certitude. En effet, dans l'intervalle de température compris entre 250 et 270° C, l'activité catalytique des oxydes frais, purs et « dopés » diminue lorsque l'énergie d'activation croît (tableau XIV et figure 32). Mais à des températures supérieures à 270° C, le comportement des oxydes peut être différent et même contraire au précédent. Si les valeurs de l'énergie d'activation ne sont pas modifiées au dessus de 270° C, elles ne devraient plus être prises en considération dans l'établissement de l'échelle d'activité.

En ce qui concerne la variation de l'activité des oxydes frais entre 250 et 270° C, l'examen de l'expression de la constante de vitesse équation (43) permet de donner quelques explications. Cette constante est assez complexe puisqu'elle est fonction du nombre total des sites, du coefficient K_1 d'adsorption de N_2O , du coefficient K_4 d'adsorption d'oxygène et de la constante de vitesse k_2 de la décomposition de N_2O — adsorbé :

$$k = k_2 N \frac{K_1}{K_4} \quad (43)$$

Ainsi l'addition d'impuretés peut ne pas avoir d'influence sur la constante de vitesse k_2 de l'étape la plus lente équation (2) mais, par contre, peut modifier tel ou tel des autres facteurs pour que la constante de vitesse globale k soit altérée. L'influence de la variation des coefficients d'adsorption sur l'énergie d'activation de la réaction a déjà été envisagée au chapitre III.

La conclusion à laquelle sont arrivés certains auteurs ⁸, en proposant un mécanisme non électronique, n'est pas en contradiction avec la conception électronique de la réaction. Il a été montré au cours de ce travail que N_2O et O_2 s'adsorbent avec échange électronique. L'addition d'impuretés peut affecter les coefficients d'adsorption de N_2O et O_2 mais la difficulté de trouver une relation simple entre la vitesse de la réaction et la structure électronique proviendrait du fait que l'étape déterminant la vitesse est une réaction neutre.

WINTER ⁷ compare également la variation de l'activité catalytique par celle du coefficient d'adsorption de l'oxygène qui s'exprime par

$$K_4 = \frac{\alpha}{\mu B} \quad (82)$$

où α est le coefficient d'accommodation des molécules d'oxygène, $\mu = (2\pi m k T)^{1/2}$ et B , la vitesse de désorption des molécules d'oxygène par unité de surface à la saturation. La valeur de B peut être calculée à partir de la vitesse d'échange isotopique. Tenant compte de

cette substitution, la constante de vitesse globale (43) s'écrit maintenant :

$$k = k_2 K_1 N \left(\frac{\mu B}{\alpha} \right)^{1/2} \quad (83)$$

K_4 est à la puissance $1/2$ parce qu'elle est relative à l'équilibre



tandis que K_4 dans l'équation (43) correspondait à



Le produit $k_2 K_1 N$ est relatif à la réaction à basse pression qui est d'ordre 1 et n'est pas influencée par l'oxygène ⁷. L'auteur, en faisant intervenir dans l'énergie apparente d'activation, la part qui revient à chacun des facteurs de l'équation (83) aboutit à une vérification de celle-ci. L'addition de lithium, notamment, provoque un désordre en surface qui modifie la mobilité des trous positifs et entraîne une variation de α et Θ (taux de recouvrement). Un essai dans cette voie, a été effectué au chapitre III p. 48 mais le manque de données relatives à l'oxyde utilisé au cours de ce travail, n'a pas permis d'apporter une vérification complète de cette hypothèse.

Pour d'autres auteurs ⁵⁸, les défauts du réseau n'influencent pas l'activité catalytique par leur capacité d'échange électronique, mais par la « réactivité de la zone superficielle active ». L'activité catalytique serait liée à un paramètre ξ qui s'écrit :

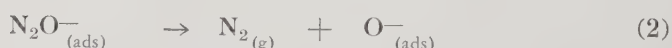
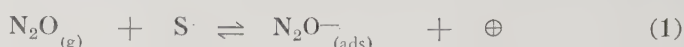
$$\xi = \left(- \sum_{n=0}^{n=1} I_n \right) \left(\frac{1}{n} \right) \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (85)$$

où I est le potentiel d'ionisation, n la valence de l'ion métallique considéré et la constante diélectrique de l'oxyde. Si cette relation aboutit à un classement des oxydes par ordre d'activité en accord avec les résultats des divers auteurs, elle ne présente pour le moment qu'une valeur qualitative.

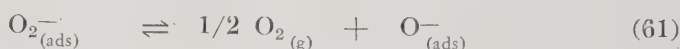
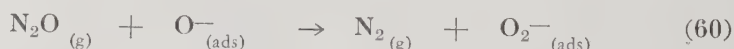
3 — MECANISME REACTIONNEL.

L'ensemble des lois cinétiques observées pour les oxydes frais, purs et « dopés » ou pour les différents oxydes régénérés, peut être

déduit d'un même mécanisme réactionnel, qui comprend les réactions rappelées ci-après



ou lorsque le recouvrement de la surface en ions O^- est important



Les réactions les plus lentes sont suivant le cas (2) ou (60).

Le fait que l'activité catalytique des oxydes frais est ralentie par « dopage » par le lithium ou par le gallium (figure 32) ne permet pas à lui seul de déduire que l'étape la plus lente est transférée à une autre réaction telle que (1), (4) ou (61) par exemple. Cette variation de l'activité due au « dopage » est assez complexe comme le montre l'effet de compensation et il ne semble pas possible de dégager l'influence du facteur électronique sur la vitesse de la réaction.

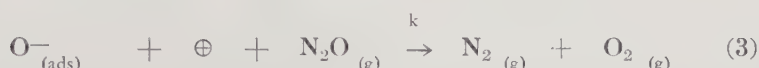
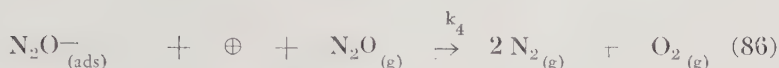
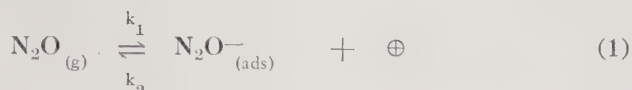
4 — RELATION ENTRE L'ACTIVITE CATALYTIQUE ET LA STRUCTURE ELECTRONIQUE.

L'existence d'une telle relation n'est pas encore généralement admise. La relation proposée par HAUFFE et Coll.⁶ est basée sur leurs résultats expérimentaux qui ont été contestés par WINTER⁷. D'après WOLKENSTEIN⁴⁷, la théorie de la « couche limite » de HAUFFE est incomplète car elle ne fait appel qu'aux espèces fortement chimisorbées.

Considérant la désorption de l'oxygène comme l'étape la plus lente et appliquant la méthode des concentrations stationnaires de BODENSTEIN, HAUFFE et Coll. sont arrivés à une expression de vitesse qui fait intervenir le niveau de Fermi du catalyseur et les niveaux énergétiques des molécules adsorbées.

Nous avons refait le calcul en considérant cette fois la décomposition de $\text{N}_2\text{O}_{(ads)}^-$ selon l'équation (2), comme l'étape la plus lente. Il est intéressant de constater que l'expression de vitesse ainsi trouvée, est identique à celle de HAUFFE et, par conséquent, ne semble pas dépendre de la nature de l'étape déterminante. Il est utile pour illustrer ce fait, de citer le mécanisme et le calcul

de HAUFFE et de faire un calcul analogue en admettant un autre mécanisme.



k_1 et k_2 ne sont pas des constantes de vitesse au sens usuel de la cinétique, mais seulement des facteurs de vitesse. k_2 peut être pris égal à 1 puisque c'est une grandeur sans dimensions.

Afin de connaître la concentration en ions chimisorbés quand l'état stationnaire est atteint, il suffit d'écrire que la vitesse de formation de ces ions est égale à la vitesse de leur disparition. Au cours du calcul, seront utilisés les symboles suivants

α_p Coefficient statistique de la recombinaison trou positif-électron.

P° Concentration initiale des lacunes électroniques

$p_{\text{N}_2\text{O}}$ et p_{O_2} pressions partielles de N_2O et O_2 .

$\Delta\eta^+ = \eta^+ - E_v$ écart du potentiel électrochimique, soit la distance du niveau de Fermi à la bande de valence. E_v est l'énergie à l'intérieur du catalyseur, elle correspond au niveau supérieur de la bande de valence.

k constante de Boltzmann.

T température absolue.

e charge élémentaire.

$\Delta E_o = E_{o_{\text{N}_2\text{O}}} - E_v$, $E_{o_{\text{N}_2\text{O}}}$ représente le niveau énergétique d'une molécule de N_2O qui atteint la surface.

V_D représente la différence de potentiel entre la surface et l'intérieur du semi-conducteur.

γ facteur de Fermi, il représente la fraction de molécules de N_2O rencontrant la surface du catalyseur et dont l'orbite électronique est vide au niveau $E_{o_{\text{N}_2\text{O}}}$. Il a pour expression

$$\gamma = \frac{1}{1 + \exp [(\Delta\eta^+ - \Delta E_o - V_D)e/kT]} \quad (87)$$

La somme des vitesses de formation et de disparition de N_2O^- s'écrit :

$$\frac{d[N_2O^-]}{dt} = k_1 \alpha_p p^\circ \exp(-\Delta E_o e/kT) \gamma p_{N_2O} \quad (88)$$

$$- \alpha_p p^\circ \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT] [N_2O^-]$$

$$- k_3 [N_2O^-] - k_4 [N_2O^-] \alpha_p p^\circ \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT] \gamma p_{N_2O}$$

en faisant $\frac{d[N_2O^-]}{dt} = 0$ et en posant $k_3^* = \frac{k_3}{\alpha_p p^\circ}$ on a :

$$[N_2O^-] = \frac{k_1 \exp(-\Delta E_o e/kT) \gamma p_{N_2O}}{k_3 + [1 + k_4 \gamma p_{N_2O}] \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT]} \quad (89)$$

de la même façon

$$\frac{d[O^-]}{dt} = k_3^* [N_2O^-] - k_5 \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT] \gamma p_{N_2O} \quad (90)$$

$$[O^-] = \frac{k_1 k_3^* \exp [(\Delta \eta^+ + \Delta E_o - V_D) e/kT]}{k_5 \{ k_3 + [1 + k_4 \gamma p_{N_2O}] \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT] \}} \quad (91)$$

La vitesse de la réaction peut être exprimée par la vitesse de formation du produit final N_2 à partir des réactions les plus lentes (86) et (3) :

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2]}{dt} = & k_4 [N_2O] \alpha_p p^\circ \exp [(\Delta \eta^+ + V_D) e/kT] \gamma p_{N_2O} \\ & + k_5 [O^-] \alpha_p p^\circ \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT] \gamma p_{N_2O} \end{aligned} \quad (92)$$

En remplaçant $[O^-]$ et $[N_2O]$ par leurs valeurs et en posant

$$k^* = k_1 \alpha_p p^\circ,$$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2]}{dt} = & k^* \gamma p_{N_2O} \exp(-\Delta E_o e/kT) \\ & [1 - \frac{1}{1 + k_3^* \exp [(\Delta \eta^+ - V_D) e/kT] + k_4 \gamma p_{N_2O}}] \end{aligned} \quad (93)$$

Une simplification peut être faite en considérant que la réaction (86) n'a pratiquement pas lieu.

Autrement dit $k_4 = 0$ et l'expression de vitesse devient :

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2]}{dt} = & k^* \gamma p_{N_2O} \exp(-\Delta E_o e/kT) \\ & \times \frac{1}{1 + \frac{1}{k_3^*} \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT]} \end{aligned} \quad (94)$$

En posant, pour simplifier :

$$(\Delta\eta^+ - V_D) e/kT = \varphi \quad (95)$$

$$\Delta E_0 e/kT = \varphi_1 \quad (96)$$

$$\text{Log} \frac{1}{k_3} = \varphi_2 \quad (97)$$

l'expression (94) devient :

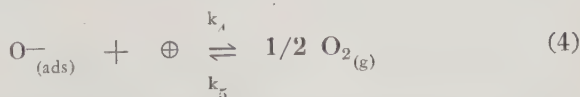
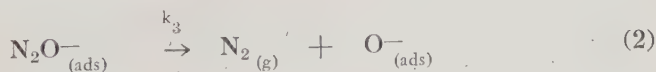
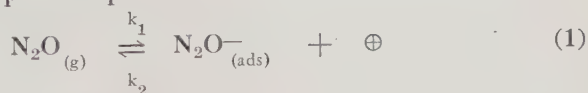
$$\frac{d[N_2]}{dt} = k^* p_{N_2O} \exp(-\varphi_1) \times \frac{1}{1 + \exp(\varphi - \varphi_1)} \times \frac{1}{1 + \exp(-\varphi + \varphi_2)} \quad (98)$$

La valeur de φ dépend du niveau de Fermi et de la courbure des bandes, elle caractérise donc le dopage. Le deuxième facteur

$\frac{1}{1 + \exp(\varphi - \varphi_1)}$ est lié à l'adsorption car $\varphi - \varphi_1$ caractérise le niveau de la molécule adsorbée. Le troisième facteur

$\frac{1}{1 + \exp(-\varphi + \varphi_2)}$ est lié au processus de désorption. Cette expression passe par un maximum pour $\varphi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}$. Ceci explique le maximum d'activité observé par les auteurs pour un taux de « dopage » au lithium égal à 0,2 %.

Considérons maintenant le mécanisme vérifié par nos résultats expérimentaux et rappelé ci-après :



Contrairement à l'hypothèse de HAUFFE, considérons l'équation (2) comme l'étape la plus lente. La vitesse serait alors donnée par :

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_3 [N_2O^-] \quad (99)$$

En utilisant les mêmes symboles et en faisant le même calcul que précédemment, il ressort :

$$\frac{d[N_2O^-]}{dt} = k_1 \alpha_p p^\circ \exp(-\Delta E_0 e/kT) \gamma p_{N_2O} - \alpha_p p^\circ \exp[-(\Delta\eta^+ + V_D) e/kT] [N_2O^-] - k_3 [N_2O^-] \quad (100)$$

$$[N_2O^-] = \frac{k_1 \alpha_p p^\circ \exp(-\Delta E_o e/kT) \gamma p_{N_2O}}{k_3 + \alpha_p p^\circ \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT]} \quad (101)$$

D'où

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2]}{dt} &= k_3 [N_2O^-] \\ &= \frac{k_1 k_3 \alpha_p p^\circ \exp(-\Delta E_o e/kT) \gamma p_{N_2O}}{k_3 + \alpha_p p^\circ \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT]} \end{aligned} \quad (102)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2]}{dt} &= k \gamma p_{N_2O}^* \exp(-\Delta E_o e/kT) \\ &\quad \times \frac{1}{1 + \frac{1}{k_3} \exp [(-\Delta \eta^+ + V_D) e/kT]} \end{aligned} \quad (103)$$

C'est une expression identique à (94). De plus, il n'a pas été nécessaire de tenir compte de l'équation relative à l'équilibre d'adsorption de l'oxygène.

La même expression peut encore être obtenue en considérant que l'étape la plus lente est la formation de O_2 [équation (4)], c'est-à-dire, en exprimant la vitesse par $2 \frac{d[O_2]}{dt}$ d'après cette même équation.

A part le fait, que nos résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec les conclusions que l'on peut tirer de l'expression (94), l'établissement de celle-ci ne tient pas compte de l'étape la plus lente qui détermine la vitesse. Par conséquent, l'application de cette théorie ne peut pas être envisagée pour expliquer le processus catalytique de la décomposition de N_2O sur un oxyde semi-conducteur tel que celui que nous avons utilisé.

Résumé et conclusions générales

Les travaux exposés dans ce mémoire avaient pour objet de mettre au point une méthode simple d'étude de la décomposition du protoxyde d'azote, en présence de l'oxyde de nickel pulvérulent et de préciser le mécanisme réactionnel. Un appareillage à volume constant avec circulation des gaz a été construit dans ce but. Une tentative a été faite en vue de relier l'activité catalytique de cet oxyde à sa structure électronique.

Moyennant quelques précautions concernant la correction de pression et un certain entraînement expérimental, la méthode utilisée permet d'obtenir des résultats peu entachés d'erreurs.

La décomposition est très lente à 200°C , température d'élaboration du catalyseur. Elle se fait avec une vitesse suffisante déjà à 250°C , ce qui permet de qualifier notre catalyseur de très actif.

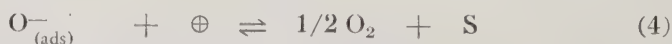
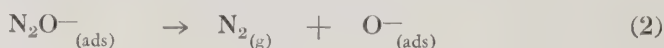
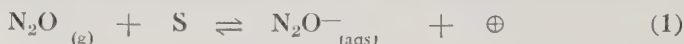
L'étude de la réaction en présence de l'oxyde de nickel élaboré à différentes températures comprises entre 200 et 300°C , a montré que l'activité du catalyseur s'accroît avec la température de son élaboration. La modification de la surface spécifique ne peut pas expliquer les différences d'activité observées. Comme la température réactionnelle minimale (250°C) est voisine du point de Néel de l'oxyde de nickel, une certaine influence des propriétés magnétiques pourrait être envisagée.

Afin de compléter les résultats cinétiques, nous avons eu recours à des mesures d'adsorption d'oxygène par le catalyseur, effectuées à l'aide de la balance McBAIN et à des mesures de conductivité électrique.

L'analyse des résultats des mesures de conductivité effectuées à 250°C , a montré que l'adsorption de l'oxygène et du protoxyde

d'azote implique un échange électronique avec la surface. L'existence des ions O_{ads}^- et O_{2-ads}^- peut être envisagée en accord avec les résultats cinétiques.

La vitesse initiale de la décomposition du protoxyde d'azote, en présence de l'oxyde de nickel fraîchement préparé, ne contenant aucun excès d'oxygène, est indépendante de la pression de N_2O . L'ordre initial est nul par rapport à ce réactif qui doit, donc, être fortement adsorbé au début de la décomposition. Mais l'analyse cinétique de la réaction a mis en évidence le rôle inhibiteur de l'oxygène engendré qui s'adsorbe sur le catalyseur. La réaction s'effectue selon le mécanisme suivant :



La réaction (2) étant l'étape la plus lente, elle détermine la vitesse selon l'équation cinétique

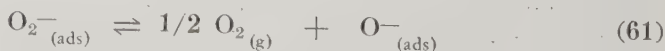
$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k \frac{p_{N_2O}}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (9)$$

L'effet inhibiteur de l'oxygène disparaît lorsque le catalyseur est, après une ou plusieurs expériences, régénéré par traitement sous vide poussé à 250 °C. Un tel oxyde n'adsorbe presque plus d'oxygène que ce gaz soit produit par la réaction ou préalablement ajouté au réactif. La loi du premier ordre par rapport à N_2O s'applique alors en accord avec le mécanisme précédent.

Le traitement du catalyseur frais par l'oxygène, a permis d'étudier la réaction sur une surface recouverte d'ions O^- adsorbés. Dans ce cas l'équation cinétique observée est :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b p_{O_2}^{1/2}} \quad (13)$$

montrant que l'oxygène provenant de la décomposition du protoxyde d'azote s'adsorbe encore sur l'oxyde de nickel en jouant un rôle inhibiteur. Ce comportement est correctement interprété par le mécanisme précédent. Mais un autre mécanisme qui tient compte du recouvrement de la surface par les ions O^- , est également en accord avec les données cinétiques :



la réaction (60) étant l'étape la plus lente.

En aucun cas, la désorption de l'oxygène ne peut être considérée comme l'étape déterminante comme cela a été admis par de nombreux auteurs, car une loi cinétique du premier ordre serait alors observée. L'hypothèse selon laquelle, l'oxygène engendré au cours de la réaction intervient différemment de l'oxygène préalablement adsorbé est confirmée. L'oxygène provenant de la réaction modifie la surface de telle façon qu'elle n'adsorbe plus d'oxygène au cours de la réaction.

L'analyse cinétique a montré, d'autre part, qu'il est possible de confondre deux équations cinétiques telles que :

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b p_{O_2}^{1/2}} \quad (13)$$

et

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = \frac{k p_{N_2O}}{1 + b p_{O_2}} \quad (54)$$

du fait d'une certaine imprécision des mesures. Seule, l'équation qui contient p_{O_2} à la puissance 1/2, doit être retenue car elle est

compatible avec l'existence de l'oxygène dissocié O_{ads}^- et la formation de O_{2-ads}^- .

Le « dopage » de l'oxyde de nickel par le lithium ou par le gallium a été réalisé principalement à la surface du solide. L'efficacité de ce « dopage » a été vérifiée par les mesures de conductivité électrique, mais le taux de substitution reste incertain. Une étude plus poussée reste à faire sur ces solutions solides superficielles, notamment, en ce qui concerne leur structure cristalline, leurs propriétés électriques et magnétiques et l'influence de la température de « dopage » sur la conductivité.

L'analyse cinétique de la réaction dans l'intervalle de températures 250 à 270° C, a montré pour tous les oxydes « dopés », un ralentissement de l'activité catalytique aussi bien dans le cas d'une augmentation que d'une diminution de la concentration en trous positifs. Un désaccord avec la théorie de la « couche limite » de HAUFFE est ainsi observé, ce qui constitue un argument supplémentaire contre l'hypothèse de la désorption de l'oxygène en tant qu'étape à vitesse déterminante dans la décomposition de protoxyde d'azote.

Les valeurs de l'énergie apparente d'activation et du facteur pré-exponentiel augmentent dans la série : NiO , $NiO + 0,1 \% Li_2O$, $NiO + 5 \% Ga_2O_3$ et $NiO + 1 \% Li_2O$. Un effet de compensation obéissant à la « règle Thêta » est mis en évidence. A 270° C, l'activité catalytique de tous ces oxydes est la même. A des tempéra-

tures supérieures elle ne correspondrait plus au classement précédent, un comportement opposé semble probable. Cet effet de compensation pourrait être dû à l'existence de sites superficiels actifs d'énergie variable, intervenant différemment selon la température de la réaction ou selon la nature du traitement thermique préalable du catalyseur. Si l'on admet que le facteur préexponentiel varie exponentiellement avec la température, l'énergie d'activation pour tous les catalyseurs, purs et « dopés » serait alors très sensiblement la même. Ce qui interdit de nouveau, quand il y a un effet de compensation, tout classement de l'activité catalytique basé uniquement sur les valeurs de l'énergie d'activation.

L'étude présenté dans ce travail, n'apporte pas une confirmation de la théorie électronique de la catalyse sans autoriser cependant à conclure que cette théorie n'est pas applicable à la catalyse étudiée. Le facteur électronique pourrait intervenir en même temps que d'autres facteurs structuraux et énergétiques qu'il n'est pas possible de préciser actuellement. Le nombre total des sites disponibles, les coefficients d'adsorption de protoxyde d'azote et de l'oxygène ainsi que la constante de vitesse de la décomposition de N_2O adsorbé sont quelques-uns de ces facteurs influençant l'activité catalytique.

Une relation directe entre l'activité catalytique et la structure électronique ne paraît pas pouvoir être formulée. L'application de la théorie de HAUFFE aboutit à une expression de vitesse indépendante de la nature de l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel et sa validité apparaît, de ce fait, douteuse.

Bibliographie

1. C. E. GARNER — *Chemistry of the solid state*, Butterworths, Londres (1955).
2. E. J. W. VERWEY — *Semiconducting Materials*, Butterworths, Londres (1951).
3. G. PARRAVANO — *J. Chem. Phys.*, 23, 5 (1955).
4. K. HAUFFE et J. BLOCK — *Z. Physik. Chem.*, 198, 232 (1951).
5. K. HAUFFE, R. GLANG et H. J. ENGELL — *Z. Physik. Chem.*, 201, 223 (1952).
6. K. HAUFFE et E. G. SCHLOSSER — *Z. Elektrochem.*, 61, 506 (1957).
7. E. R. S. WINTER — *Farad. Soc. Discussions*, 28, 183 (1959).
8. I. MATSUURA, Y. KUBOKAWA et O. TOYAMA — *J. Chem. Soc. Jap. pure chem. sec.*, 81, 377 (1960).
9. N. P. KEJER — *Izvest. Akad. Nauk. SSSR ; Otdel. Khim. Nauk.* 3, 389 (1960).
10. N. P. KEJER et L. N. KUTSEVA — *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 2, 797 (1959).
11. N. P. KEJER — *Kinetica i Kataliz*, 1, 221 (1960).
12. C. WAGNER et K. HAUFFE — *Z. Elektrochem.*, 44, 172 (1938).
13. C. WAGNER — *J. Chem. Phys.*, 18, 69 (1950).
14. E. R. S. WINTER — *J. Chem. Soc.*, 2726 (1955).
15. B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, P. HILAIRE, F. JUILLET et S. J. TEICHNER — *Reactivity of solids*, Elsevier, Amsterdam (1960).
16. G. M. SCHWAB et H. SCHULTES — *Z. Physik. Chem. Abt. B9*, 265 (1930).
17. G. SCHMID et N. KELLER — *Naturwissenschaften*, 37, 42 (1950).
18. R. M. DELL, F. S. STONE et P. F. TILEY — *Trans. Far. Soc.* 49, 201 (1953).

19. C. B. AMPHLETT — *Trans. Far. Soc.*, 50, 273 (1954).
20. G. M. SCHWAB et J. BLOCK — *Z. Elektrochem.* 58, 756 (1954).
21. J. DEWING et R. J. CVETANOVIC — *Can. J. Chem.*, 36, 678 (1958).
22. G. M. SCHWAB, R. STAGER et H.H. VON BAUMBACH — *Z. Physik. Chem. B25*, 418 (1934).
23. E. R. S. WINTER — *Chemisorption*, Butterworths, Londres 1955, p. 194.
24. L. RHEAUME et G. PARRAVANO — *J. Phys. Chem.*, 63, 964 (1958).
25. B. GOUÉ — *Thèse*, Paris (1961).
26. M. STEINBERG — *Rapport Brookhaven National Laboratory*. Upton N.Y. Mars 1959.
27. J. H. ZUFALL et H. S. MILLER — *Rapport Atomic Energy Division, Philips Petroleum Company, Idaho Falls*, 8, (1959).
28. A. MERLIN et S. J. TEICHNER — *Compt. rendu*, 236, 1892 (1953).
29. S. J. TEICHNER et J. A. MORRISON — *Trans. Far. Soc.*, 57, 951 (1954).
30. T. J. GRAY et P. W. DARBY — *J. Phys. Chem.*, 60, 209 (1956).
31. R. P. MARCELLINI, R. RANC et S. J. TEICHNER — *Actes du 2^e Congrès International sur la Catalyse*, Technip, Paris 1960, p. 289.
32. J. W. MCBAIN et A. M. BAKR — *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 690 (1926).
33. R. P. MARCELLINI — *Thèse*, Lyon (1959).
34. B. ARGHIROPOULOS — *Thèse*, Lyon (1962).
35. E. K. GILL et K. J. LAIDLER — *Can. J. Chem.*, 36, 1570 (1958).
36. H. CASSEL et E. GLUCKAUF — *Z. Physik. Chem.*, B17, 380 (1932).
37. G. M. SCHWAB et B. EBERLE — *Z. Physik. Chem. B19*, 102 (1932).
38. K. J. LAIDLER — *Catalysis I*, 146, (1954) (Reinhold).
39. J. E. GERMAIN — *Catalyse Hétérogène* (Dunod, 1959) p. 187.
40. C. WAGNER — *Z. Physik. Chem.*, B22, 181 (1933).
41. S. J. TEICHNER, R. P. MARCELLINI et P. RUÉ — *Advances in Catalysis*, IX, 458 (1957) (Academic Press).
42. P. C. GRAVELLE — *Résultats à paraître*.
43. H. BIZETTE — *J. Phys. Radium*, 12, 161 (1951).
44. K. TARAMA — *Yūki Gōsei Kagaku Kyokai Shi*, 16, 433 (1958).
45. A. CIMINO, E. MOLINARI et G. ROMEO — *Z. für Physik Chem. Neue Folge*, 16, 1/2, 102 (1958).
46. G. FOURNET — *Physique Electronique des Solides*, Eyrolles (1962).
47. Th. WOLKENSTEIN — *Théorie électronique de la Catalyse sur les Semi-conducteurs* (Masson et Cie, 1961).
48. E. J. W. VERWEY et Coll. — *Philips Research Repts*, 5, 173 (1950).
49. R. J. FENSHAM — *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 969 (1954).

50. G. PARRAVANO et M. BOUDART — *Advances in Catalysis*, VII, 66 (1955) (Academic Press).
51. J. COUÉ — *Thèse*, Lyon, à paraître 1963.
52. F. H. CONSTABLE — *Proc. Roy. Soc.*, A108, 355 (1923).
53. E. CREMER — *Advances in Catalysis*, VII, 75 (1955) (Academic Press).
54. S. Y. ELOVICH et G. N. ZABROVA — *Zher. Fiz. Khim.*, 13, 1761 (1939).
55. H. A. TAYLOR et N. THON — *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4169 (1952).
56. W. MEYER et NELDEL — *Phys. Zs*, 38, 1014 (1937).
57. G. M. SCHWAB et E. CREMER — *Z. Physik. Chem*, A144, 243, B5, 406 (1929).
58. Y. SAITO, Y. YONEDA, et S. MAKISHIMA — *Actes du 2^e Congrès International sur la Catalyse* (Technip, Paris 1960) p. 1937.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DES THEORIES DE L'ETAT METALLIQUE A L'ACTIVITE DES METAUX

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE

C. EYRAUD

S. J. TEIGNER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 2 février 1963

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

